ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

542244

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ПЕРЕРАБОТКИ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
НОВОСИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ВХО им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

МТА
КІК

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ · ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
НОВОСИБИРСК
1970

802425

3-14-11
БЗ № 47—1970г.—№ 22

В Сибири и на Дальнем Востоке имеются огромные, еще нетронутые резервы для дальнейшего развития цементной промышленности и производства других вяжущих материалов. Изучением их занимается ряд научно-исследовательских, проектных, геологических организаций, высших учебных заведений и промышленных предприятий.

В данном сборнике публикуются работы по геологии, экономике, химии и технологии местных вяжущих материалов.

Сборник рассчитан на работников научных и проектных организаций, инженеров и техников, работающих в области производства вяжущих материалов и строительных изделий.

MAGYAR
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖNYVTÁRA

Редакционная коллегия:

д-р геол.-мин. наук **В. П. Казаринов**, д-р техн. наук **Г. И. Книгина**,
д-р техн. наук **И. В. Кравченко**, д-р техн. наук **Ю. М. Бутт**,
канд. техн. наук **А. Т. Логвиненко** (отв. редактор),
канд. техн. наук **А. С. Третьякова**,
канд. техн. наук **Г. Д. Урываева** (зам. отв. редактора)

ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

Редактор **А. К. Соколов.** Художник **И. Е. Вяткин**
Художественный редактор **В. Г. Бурыкин.** Технический редактор **Е. М. Елистратов**
Корректоры **В. Г. Прохорова, Н. И. Колесникова**

Сдано в набор 24 апреля 1967 г. Подписано в печать 23 ноября 1970 г.
МН 01758. Бумага 70 × 708$^{1}/_{16}$. 21,25 печ. л. 29,8 + 3 вкл. упл. печ. л.,
27,5 уч.-изд. л. Тираж 1100. Цена 2 р. 95 к.

Издательство «Наука». Сибирское отделение.
Новосибирск, Советская, 18, Заказ 123
2-я типография изд-ва «Наука».
Москва Г-99, Шубинский пер., 10.

M. TUD. AKADÉMIA KÖNYVTÁRA
Könyvtár 2341/1971 sz.

ГЕОЛОГИЯ И ЭКОНОМИКА

И. Л. Шаманский, Н. А. Карелин, М. Н. Колобков
(ЗСГУ и СНИИГГИМС, г. Новосибирск)

ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ В ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

На территории Западной Сибири основное вяжущее — цемент, производят Чернореченский, Яшкинский, Кузнецкий и Топкинский цементные заводы.

Сырьевой базой Чернореченского завода является одноименное месторождение известняков и глинистых сланцев, находящееся в Новосибирской области на правом берегу р. Бердь, в 1,5 *км* от железнодорожной ст. Искитим.

Чернореченское месторождение состоит из трех участков: Северного, Южного и участка глинистых сланцев. Северный, детально разведанный, участок известняков и участок глинистых сланцев разрабатываются цементным заводом, а южный, предварительно разведанный, является его резервом.

В геологическом строении месторождения принимают участие породы инской формации верхнего девона, представленные известняками и глинистыми сланцами, которые и являются продуктивной толщей. Породы продуктивной толщи залегают моноклинально, почти с меридиональным простиранием и крутым падением на запад. Контакт между ними проходит по рч. Каменушке. Глинистые сланцы слагают ее правый борт, а известняки — левый. Известняки имеют мощность порядка 350—400 *м* и характеризуются наличием карстовых воронок и прослоев хлорито-серицитовых сланцев. Наиболее интенсивное развитие карста отмечается на верхних горизонтах месторождений (выше уровня подземных вод). Средний химический состав известняков по участкам месторождения приведен в табл. 1.

Глинистые сланцы представлены серыми и зеленовато-желтыми разностями. Средний химический состав (в %): SiO_2 — 60,67—60,68; Al_2O_3 — 17,55—17,62; Fe_2O_3—7,73—7,95; SO_3—2,66; п.п.п.—5,47—6,19.

Запасы по категориям $A = B + C_1$: известняков — 181,88 млн. *т*, глинистых сланцев — 42,74 млн. *т*.

В 1964 г. Чернореченским цементным заводом было добыто 1968 тыс. *т* известняка и 435 тыс. *т* глинистых сланцев, из которых произведено 1872 тыс. *т*. портланд- и шлакопортланд-цемента марок «400» — «600». В будущем добыча известняков на месторождении значительно возрастет. При завершении строительства четвертой технологической линии на заводе добыча известняков достигнет 3060 тыс. *т* и глинистых сланцев

600 тыс. *т* в год. В расчете на эту потребность обеспеченность Чернореченского завода разведанными запасами составит по известнякам 60 и по глинистым сланцам — 70 лет. Перспективы для увеличения запасов на месторождении имеются.

Таблица 1

Химический состав известняков Чернореченского месторождения (в %)

Основные компоненты	Северный участок	Южный участок	В среднем по месторождению
CaO	51,70—55,90	49,20—55,90	53,8
SiO_2	0,03—5,10	0,12—5,90	2,1
MgO	0,11—1,80	0,12—1,90	0,7
Al_2O_3	0,01—2,93	0,13—1,90	0,7

Сырьевой базой Яшкинского цементного завода (мощность 600 тыс. *т* цемента в год) является одноименное месторождение известняков и глин.

Яшкинское месторождение находится в Кемеровской области, в 6 *км* к юго-востоку от железнодорожной ст. Яшкино. Известняки верхнедевонского возраста представлены светло- и темно-серой разностями и приурочены к широко распространенной в районе известково-сланцевой толще (табл. 2).

Лежащие на известняках рыхлые четвертичные отложения используются заводом как глинистый компонент. Химический состав глин (в %): SiO_2—64,56; A_2O_3—15,60; Fe_2O_3—5,52; CaO—1,70; MgO—1,67; п. п. п.—7,73. Гранулометрический состав характеризуется средними остатками

Таблица 2

Химический состав известняков Яшкинского месторождения (в %)

Типы известняков	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	п. п. п.	Σ
Известняки серые . .	1,19	0,50	0,44	54,30	0,77	42,62	99,7
Известняки черные. .	3,45	1,00	0,72	51,84	1,26	41,20	99,4

на сите 900 *отв/см²*—1,8; 4900 *отв/см²*—0,84; 10000 *отв/см²*—0,48%.

В 1964 г. Яшкинским цементным заводом было выпущено 463,8 тыс. *т* цемента, для чего израсходовано 645 тыс. *т* добытого известняка.

Разведанные запасы одних светло-серых известняков (разрабатываемых заводом) по категориям $A + B + C_1$ составляют более 60 млн. *т*, а запасы глин около 30 млн. *т*. Обеспеченность завода разведанными запасами определяется по светло-серым известнякам и глинам около 100 лет.

Топкинский цементный завод мощностью 2,5 млн. *т* цемента в год базируется на Соломинском месторождении известняков и глин, находящемся в Кемеровской области, в 12 *км* к северо-востоку от железнодорожной ст. Топки. Месторождение приурочено к соломинскому горизонту верхнедевонской осадочной толщи. Средний химический состав известняков (в %): SiO_2—1,48; Al_2O_3—0,79; Fe_2O_3—0,25; CaO—53,71; MgO—0,69; п.п.п.—42,72; SO_3—0,06; R_2O—0,15. Суглинки и глины, перекрывающие известняки, также являются цементным сырьем. Химический состав глинистых пород (в %): CaO—3,19; MgO—16,5; Fe_2O_3—6,44; Al_2O_3—15,86; R_2O—2,19; п.п.п.—9,96; H_2O—3,72; SiO_2—60,75; Σ—100,04. Силикатный модуль — 2,72; глиноземный модуль — 2,46. Гранулометрический состав: остаток на сите 900 *отв/см²*—1,35; на сите 4900 *отв/см²*—0,35; на сите 10000 *отв/см²*—0,72%.

В ГКЗ утверждены на этом месторождении по категориям $A+B+C_1$ запасы известняков в количестве 121 млн. *т*. и глин 27 млн. *т*. В ходе раз-

ведочных работ 1963—1965 гг. запасы увеличены по известнякам ориентировочно до 200—250 млн. *т* и по глинам до 40 млн. *т*, что обеспечивает завод сырьем при его максимальной производительности на 60—80 лет. При окончательном подсчете запасов, который будет производиться по материалам разведочных работ 1963—1965 гг., намечается оконтурить и отнести к скальной вскрыше интенсивно закарстованные участки верхних горизонтов месторождения с закарстованностью выше 10%. С глубиной закарстованность известняков, как правило, затухает и ниже уровня подземных вод практически отсутствует.

Основным источником природного сырья для Кузнецкого цементного завода, выпускающего преимущественно шлакопортланд-цемент в количестве 1 млн. *т* в год, являются отходы флюсовых известняков, добываемых Гурьевским рудоуправлением на Карачкинском, Толсточихинском и Малосалаирском месторождениях. Известняки этих месторождений характеризуются однородностью химического состава со следующим средним содержанием основных компонентов (в %): CaO — 53,20; SiO_2 — 1,15; Al_2O_3 — 0,50; Fe_2O_3 — 0,32; MgO — 0,56; S — 0,06; P_2O_5 — 0,03.

Качество известняков, поступивших на завод в 1964 г. и состав второго сырьевого компонента (гранулированного шлака) характеризуются данными табл. 3.

Таблица 3

Химический состав сырьевых компонентов, поступающих на Кузнецкий цементный завод

Материалы	Среднее содержание, %						
	п. п. п.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3
Известняк	40,10	5,02	1,13	1,54	50,3	0,98	0,46
Граншлак	—	37,65	12,04	0,81	39,66	6,65	—

Известняки, получаемые от Гурьевского рудоуправления, на Кузнецком заводе поступают в мельницы помола сырьевой смеси, которая готовится из 70—75% известняка, 25—30% гранулированного шлака и 3% пиритных огарков. Сырьевая смесь с коэффициентом насыщения 1,05 (±0,02) обжигается во вращающихся печах до получения клинкера с КН — 0,9 (±0,02), глиноземным модулем — 1,5 (±0,02) и силикатным модулем — 2 (±0,02). Клинкер идет на помол в шаровые мельницы вместе с гранулированным шлаком и гипсом. Соотношение между ними определяется заданной маркой цемента.

Ежегодная потребность завода в известняках (600—700 тыс. *т*) может удовлетворяться Гурьевским рудоуправлением в течение длительного периода, так как ГКЗ утвердила запасы по Гурьевской группе месторождений в 609 млн. *т* по категории $A+B+C_1$.

Рассмотрев вопросы обеспеченности Западно-Сибирских заводов карбонатным и глинистым сырьем, остановимся на характеристике месторождений гипса, гидравлических кремнистых добавок, глин для белого цемента и доломита.

Для большинства районов Западной Сибири (Томская, Кемеровская, Новосибирская области) гипс является дефицитным сырьем.

В Алтайском крае распространен преимущественно аморфный гипс современного озерного происхождения. Значительные запасы гипса такого типа разведаны на месторождениях Джиринском и оз. Дунай.

Джиринское месторождение расположено в 35 *км* к во-

600 тыс. *т* в год. В расчете на эту потребность обеспеченность Чернореченского завода разведанными запасами составит по известнякам 60 и по глинистым сланцам — 70 лет. Перспективы для увеличения запасов на месторождении имеются.

Таблица 1

Химический состав известняков Чернореченского месторождения (в %)

Основные компоненты	Северный участок	Южный участок	В среднем по месторождению
CaO	51,70—55,90	49,20—55,90	53,8
SiO_2	0,03—5,10	0,12—5,90	2,1
MgO	0,11—1,80	0,12—1,90	0,7
Al_2O_3	0,01—2,93	0,13—1,90	0,7

Сырьевой базой Яшкинского цементного завода (мощность 600 тыс. *т* цемента в год) является одноименное месторождение известняков и глин.

Яшкинское месторождение находится в Кемеровской области, в 6 *км* к юго-востоку от железнодорожной ст. Яшкино. Известняки верхнедевонского возраста представлены светло- и темно-серой разностями и приурочены к широко распространенной в районе известково-сланцевой толще (табл. 2).

Лежащие на известняках рыхлые четвертичные отложения используются заводом как глинистый компонент. Химический состав глин (в %): SiO_2—64,56; A_2O_3—15,60; Fe_2O_3—5,52; CaO—1,70; MgO—1,67; п. п. п.—7,73. Гранулометрический состав характеризуется средними остатками

Таблица 2

Химический состав известняков Яшкинского месторождения (в %)

Типы известняков	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	п. п. п.	Σ
Известняки серые . .	1,19	0,50	0,44	54,30	0,77	42,62	99,7
Известняки черные . .	3,45	1,00	0,72	51,84	1,26	41,20	99,4

на сите 900 *отв/см²*—1,8; 4900 *отв/см²*—0,84; 10000 *отв/см²*—0,48%.

В 1964 г. Яшкинским цементным заводом было выпущено 463,8 тыс. *т* цемента, для чего израсходовано 645 тыс. *т* добытого известняка.

Разведанные запасы одних светло-серых известняков (разрабатываемых заводом) по категориям $A + B + C_1$ составляют более 60 млн. *т*, а запасы глин около 30 млн. *т*. Обеспеченность завода разведанными запасами определяется по светло-серым известнякам и глинам около 100 лет.

Топкинский цементный завод мощностью 2,5 млн. *т* цемента в год базируется на Соломинском месторождении известняков и глин, находящемся в Кемеровской области, в 12 *км* к северо-востоку от железнодорожной ст. Топки. Месторождение приурочено к соломинскому горизонту верхнедевонской осадочной толщи. Средний химический состав известняков (в %): SiO_2—1,48; Al_2O_3—0,79; Fe_2O_3—0,25; CaO—53,71; MgO—0,69; п.п.п.—42,72; SO_3—0,06; R_2O—0,15. Суглинки и глины, перекрывающие известняки, также являются цементным сырьем. Химический состав глинистых пород (в %): CaO—3,19; MgO—16,5; Fe_2O_3—6,44; Al_2O_3—15,86; R_2O—2,19; п.п.п.—9,96; H_2O—3,72; SiO_2—60,75; Σ—100,04. Силикатный модуль — 2,72; глиноземный модуль — 2,46. Гранулометрический состав: остаток на сите 900 *отв/см²*—1,35; на сите 4900 *отв/см²*—0,35; на сите 10000 *отв/см²*—0,72%.

В ГКЗ утверждены на этом месторождении по категориям $A+B+C_1$ запасы известняков в количестве 121 млн. *т*. и глин 27 млн. *т*. В ходе раз-

ведочных работ 1963—1965 гг. запасы увеличены по известнякам ориентировочно до 200—250 млн. *т* и по глинам до 40 млн. *т*, что обеспечивает завод сырьем при его максимальной производительности на 60—80 лет. При окончательном подсчете запасов, который будет производиться по материалам разведочных работ 1963—1965 гг., намечается оконтурить и отнести к скальной вскрыше интенсивно закарстованные участки верхних горизонтов месторождения с закарстованностью выше 10%. С глубиной закарстованность известняков, как правило, затухает и ниже уровня подземных вод практически отсутствует.

Основным источником природного сырья для Кузнецкого цементного завода, выпускающего преимущественно шлакопортланд-цемент в количестве 1 млн. *т* в год, являются отходы флюсовых известняков, добываемых Гурьевским рудоуправлением на Карачкинском, Толсточихинском и Малосалаирском месторождениях. Известняки этих месторождений характеризуются однородностью химического состава со следующим средним содержанием основных компонентов (в %): CaO — 53,20; SiO_2 — 1,15; Al_2O_3 — 0,50; Fe_2O_3 — 0,32; MgO — 0,56; S — 0,06; P_2O_5 — 0,03.

Качество известняков, поступивших на завод в 1964 г. и состав второго сырьевого компонента (гранулированного шлака) характеризуются данными табл. 3.

Таблица 3

Химический состав сырьевых компонентов, поступающих на Кузнецкий цементный завод

Материалы	Среднее содержание, %						
	п. п. п.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3
Известняк	40,10	5,02	1,13	1,54	50,3	0,98	0,46
Граншлак	—	37,65	12,04	0,81	39,66	6,65	—

Известняки, получаемые от Гурьевского рудоуправления, на Кузнецком заводе поступают в мельницы помола сырьевой смеси, которая готовится из 70—75% известняка, 25—30% гранулированного шлака и 3% пиритных огарков. Сырьевая смесь с коэффициентом насыщения 1,05 (±0,02) обжигается во вращающихся печах до получения клинкера с КН — 0,9 (±0,02), глиноземным модулем — 1,5 (±0,02) и силикатным модулем — 2 (±0,02). Клинкер идет на помол в шаровые мельницы вместе с гранулированным шлаком и гипсом. Соотношение между ними определяется заданной маркой цемента.

Ежегодная потребность завода в известняках (600—700 тыс. *т*) может удовлетворяться Гурьевским рудоуправлением в течение длительного периода, так как ГКЗ утвердила запасы по Гурьевской группе месторождений в 609 млн. *т* по категории $A+B+C_1$.

Рассмотрев вопросы обеспеченности Западно-Сибирских заводов карбонатным и глинистым сырьем, остановимся на характеристике месторождений гипса, гидравлических кремнистых добавок, глин для белого цемента и доломита.

Для большинства районов Западной Сибири (Томская, Кемеровская, Новосибирская области) гипс является дефицитным сырьем.

В Алтайском крае распространен преимущественно аморфный гипс современного озерного происхождения. Значительные запасы гипса такого типа разведаны на месторождениях Джиринском и оз. Дунай.

Джиринское месторождение расположено в 35 *км* к во-

стоку-северо-востоку от железнодорожной ст. Кулунда, в 1 *км* от пос. Сургамыса. Месторождение представлено пластом аморфного гипса, который залегает на дне одноименного озера, под маломощным слоем (0,1—0,65 *м*) серого ила. Почвой пласта служат суглинки, супеси и песчаники. Переход между полезным компонентом пласта и вмещающими породами постепенный. Мощность гипса в северной части месторождения 1—2 *м* (в среднем 1,37 *м*), в южной — до 1 *м* (в среднем 0,7 *м*).

Джиринский гипс — порода, состоящая из мельчайших зерен гипса, карбоната и глинистого вещества. Цвет ее кремовый, серый и темно-серый. Среднее содержание $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, по данным разведки 1948 г., в северной части рудного тела 69,1%, в южной —68,1%; а на участке детальной разведки 1951 г. оно колеблется от 38,48 до 82—93%. Содержание примесей в гипсе (в %): по северному участку — $CaCO_3$ — 1,64; $CaCl_2$ — 1,77; $Ca(HCO_3)_2$ — 0,57; $MgCO_3$ — 1,01; нераств. ост.— 2,68; по южному участку — $CaCO_3$—7,20; $CaCl_2$ — 1,69; $Ca(HCO_3)_2$ — 0,66; $MgCO_3$ — 2,43, нераств. ост.— 7,11.

Оз. Джира имеет длину 5 *км*, ширину 2 *км*. Весной в период дождей озеро покрывается слоем рапы мощностью до 0,5 *м*. Запасы гипса на месторождении оцениваются по категориям A_2+B+C_1 в 9,0 млн. *т*. Следует отметить, что джиринский гипс, благодаря своей аморфности, может быть использован без предварительного помола.

Месторождение оз. Дунай расположено в 7 *км* к северу от ст. Николаевки. Озеро периодически пересыхает. Пласты мергелистого гипса залегают под слоем ила и имеют мощность до 3,7 *м*. Гипс подстилается песками, реже супесями.

Мергелистый гипс имеет следующий химический состав (в %): $CaSO_4 \cdot 2H_2O$—20,69—86,00; $CaCO_3$—8,78—30,16; $Ca(HCO_3)_2$—0,00—2,87; $MgCO_3$ — 3,31—15,87; $MgSO_4$ — 0,59—2,80; NaCl—0,00—4,53; R_2O_3 — 0,00—4,0; нараств. ост.— 2,40—58,77, п. п. п.— 0,29—10,81. Кроме гипса в озере выявлены мергелистые породы с содержанием его 0,59—12,05%; $CaCO_3$ — 3,56—26,44; $MgCO_3$ — 0,69—12,1%. В контуре подсчета запасов содержание $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в руде 30—86, в среднем 52%. Запасы по категории $B+C_1$ — 10,3 млн. *т*.

Грунтовые воды залегают на глубине 0,3—3,66 *м*, а в центральной части месторождения — вблизи поверхности. Воды минерализованы.

Большой интерес для развития производства вяжущих материалов в Западной Сибири представляют также месторождения высокосортного кристаллического гипса южной части Красноярского края (Хамхазское, Оросительное, Капчалинское и др.).

В качестве гидравлических добавок на территории Западной Сибири разведаны месторождения глиежей «3—3-бис» и «Дальние горы».

Месторождение «3—3-бис» расположено на территории горного отвода одноименной шахты в Прокопьевском административном районе Кемеровской области. Месторождение сложено моноклинально залегающими слоями жженых глинистых сланцев и песчаников палеозойского возраста. Жженые глинистые сланцы — глиежи, являющиеся продуктивным горизонтом, характеризуются следующим химическим составом (%): SiO_2 — 66,30; Al_2O_3 — 17,30; Fe_2O_3 — 8,03; CaO — 0,62; MgO — 0,68; п. п. п.—3,65, R_2O—2,74; растворимый глинозем 1,04—1,48; гидравлическая активность (количество CaO, поглощенной 1 *г* добавки за 15 титрований) колеблется от 27,07 до 36,34 *мг*. Часть глиежей месторождения представлена активными минеральными добавками, что соответствует требованиям ГОСТа 6269—54. Запасы кондиционных глиежей составляют 2300 тыс. *т* по категории C_1. Разработка месторождения возможна открытым способам.

Месторождение «Дальние горы» расположено на территории горного отвода шахты «Дальние горы» в том же районе. Как и предыдущие, оно сложено жженными глинистыми сланцами и песчаниками палеозоя. Химический состав глиежей месторождения (в %): SiO_2 — 70,80; Al_2O_3 — 16,50; Fe_2O_3 — 6,07; CaO — 0,93; MgO — 0,65; п. п. п. — 2,68; R_2O — 1,97; растворимый глинозем 1,14—2,38. На отдельных участках глиежи полностью отвечают требованиям ГОСТа 6269—54 на активные минеральные добавки. Средняя гидравлическая активность глиежей 39,38 *мг* за 15 титрований. Запасы в 6499 тыс. *т* по категориям $A + B + C_1$ утверждены ГКЗ.

В качестве кремнистых добавок, по нашему мнению, может использоваться маршалит-пылевидный кварц, месторождения которого известны во многих районах Западной Сибири. В частности, для Чернореченского цементного завода целесообразно исследовать возможность использования в этих целях маршалитов Елбашинского месторождения, находящегося в 20 *км* от завода.

Маршалиты представлены тонкодисперсными комковаторыхлыми разностями и имеют следующий химический состав (в %): SiO_2 — 71,50 — 95,26; Al_2O_3 — 2,21—16,79; Fe_2O_3 — 0,07—2,16; TiO_2 — 0,12—0,31; CaO — до 0,20; MgO — 0,19—0,57; SO_3 — до 0,08; $K_2O + Na_2O$ — 0,50—1,45; H_2O — 0,38—0,80; п.п.п.— 0,74—1,15.

Недавно на юге Кузнецкого Алатау, всего в 9 *км* от железнодорожной линии Новокузнецк — Абакан было открыто Алгуйское месторождение безжелезистых порошковатых талькитов.

Талькиты представляют собой двухкомпонентную смесь. Они состоят из талька и кварца. При флотационном обогащении талька кварц в виде пылевидной разности маршалита будет отходить в «хвосты», которые могут быть рекомендованы в качестве кремнистой добавки для цементных заводов Кемеровской области.

Маршалиты («хвосты» флотации) характеризуются содержанием кремнезема 98,6% и окислов железа 0,02%. Запасы их — 3,9 миллионов тонн.

Возможно, что в качестве кремнистой добавки пойдут и кварцевые пески Ижморского месторождения, находящегося на главной сибирской магистрали в 115 *км* от Яшкинского завода.

Карьер и обогатительная фабрика на базе Ижморского месторождения могут выпускать строительные, формовочные и стекольные пески. При разработке месторождения попутно могут добываться белые полукислые глины, которые следует изучить как сырье для производства белых цементов. Глины имеют следующий химический состав (в %): SiO_2—63,1—79,80; Al_2O_3 — 12,00—23,8; Fe_2O_3 — 0,90—1,80; TiO_2 — 0,40—1,50; п. п. п. —3,90—8,90. Запасы белых глин в контуре разведанной площади оцениваются в 15,3 млн. $м^3$.

В качестве источника сырья для белых цементов в Западной Сибири можно рекомендовать также маложелезистые белые глины Евсинского месторождения, расположенного вблизи железнодорожной линии Новосибирск — Черепаново — Барнаул, в 96 *км* южнее Новосибирска. Белые глины слагают преимущественно нижний, наиболее мощный горизонт (до 18 *м*). Химический состав глин (в %): SiO_2 — 54,22—88,66; Al_2O_3 — 7,81—30,38; Fe_2O_3 — 0,09—0,60; TiO_2 — 0,04—0,75; CaO — 0,10—0,65; MgO — 0,14—1,85; $K_2O + Na_2O$ — 0,93—3,19.

Разведанные запасы евсинских глин 726 тыс. *т*.

Перспективна в Западной Сибири организация производства магнезиальных цементов. Здесь, в экономически освоенных районах, вблизи крупных промышленных центров подготовлены к освоению значительные

запасы высококачественных доломитов. В основном, это месторождения Горной Шории — Большая Гора и Тайнзинское.

Месторождение Большая Гора расположено в 1,2 *км* к северу от ст. Ахпун, железнодорожной линии Новокузнецк — Таштагол. На месторождении выделяются две разновидности доломитов, характеризующихся следующим химическим составов (в %):

а) белые доломиты: SiO_2—0,77; Al_2O_3 — 0,37; Fe_2O_3 — 0,3; MnO — 0,02; CaO — 31,88; MgO — 20,63; $K_2O + Na_2O$ — 0,20.

б) серые доломиты: SiO_2 — 1,58; Al_2O_3 — 0,40; Fe_2O_3 — 0,73; MnO — 0,02; CaO—34,57; MgO—22,77; K_2O+Na_2O—0,15.

Запасы доломитов более 100 млн. *т*. Разрабатываются они Горным Управлением Кузнецкого металлургического комбината в качестве огнеупорного сырья и могут поставляться цементной промышленности.

Тайнзинское месторождение расположено на правом берегу р. Тайнзы, в 4 *км* к востоку от рудника Шерегеш. Запасы C_1 — 30,8 млн. *т*.

В северной части Кузнецкого Алатау на Урюпинском участке оконтурена площадь распространения доломитов протяженностью 5 *км*, при видимой мощности до 100 *м* в центральной части, и 700—1000 *м* на флангах. Доломиты светло-серого и серого цвета, массивные, текстура их брекчиевидная и слоистая. Химический состав (в %): MgO — 20,46; CaO — 31,76; SiO_2 — 0,59; Al_2O_3 — 0,24; Fe_2O_3 — 0,69. Месторождение не разведано.

Химически чистым составом отличаются также вмещающие тальковую залежь доломиты, широко развитые в районе Алгуйского месторождения. По имеющимся данным химический состав доломитов (в %) здесь колеблется в пределах: MgO — 19,20 — 22,80; CaO — 30,05—33,55; SiO_2 — 0,00—5,80; Al_2O_3 — 0,00—0,60; Fe_2O_3 — 0,00—0,13. Запасы не оценивались.

Месторождения мергеля в Западной Сибири представлены преимущественно мелкими залежами болотных и озерных отложений. Основные районы распространения их — Тарское Прииртышье и Кулундинская степь. Месторождения характеризуются незначительными запасами порядка 60 тыс. $м^3$ и редко достигают 600—1000 тыс. $м^3$ (Волчихинское, Соколовское, Каштанское, Калининское и др.). Они могут рассматриваться как источник сырья для производства местных вяжущих материалов.

Большим резервом сырья для производства вяжущих материалов являются отходы Ачинского глиноземного завода, работающего на богатых нефелиновых рудах, а также отходы обогащения в виде извести, которые будут получаться при освоении пластовых фосфоритов Белкинского месторождения в Горной Шории и Обуховского месторождения корундированных бокситов на Салаире.

Н. А. КАРЕЛИН

(СНИИГГИМС, г. Новосибирск)

МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВАЯ БАЗА ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ

Красноярский край — важнейший индустриальный район Сибири. В настоящее время здесь создаются мощные промышленные и энергетические комплексы, строительство которых требует огромного количества различных строительных материалов, в том числе цемента и других вяжущих материалов.

Цементная промышленность края представлена сейчас Красноярским и Норильским заводами, имеющими соответственно мощность 947 и 80 тыс. *т* цемента в год. В 1964 г. этими предприятиями было произведено 1012 тыс. *т* цемента, что позволило удовлетворить только на 66,7% годовую потребность края.

Источниками сырья для Красноярского завода служат известняки Торгашинского и глины Кузнецовского месторождений.

Торгашинское месторождение известняков расположено на правом берегу р. Енисея, вблизи цементного завода. Продуктивная толща представлена серыми мраморизованными известняками нижнего кембрия, которые местами окремнены, доломитизированы и закарстованы. Их средний химический состав (в %): CaO — 51,66; SiO_2 — 5,05; Al_2O_3 — 1,29; Fe_2O_3 — 0,58; MgO — 0,91 [1]. Толща известняков в пределах месторождения имеет северо-западное падение под углом 15°. Ее мощность свыше 600 *м*.

Месторождение подразделено на шесть участков: Увал Промартели, Цветущий Лог, Черный Мыс, Южный, Новый и Болгашинский. На первом из них ведется добыча известняков для цементного завода. В 1964 г. здесь было добыто 1069 тыс. *т* известняка. Потери при добыче составили около 14,5%. Извлекаемые запасы участка Увал Промартели невелики и смогут обеспечить потребность завода только в течение ближайших трех лет. Дальнейшая добыча известняков проектируется на участках Цветущий Лог и Черный Мыс.

Общие разведанные запасы известняков на Торгашинском месторождении оцениваются в 314,4 млн. *т*, кроме того здесь учитывается свыше 200 млн. *т* известняков по категории C_2. Таким образом, запасы известняков обеспечивают потребность Красноярского цементного завода, при данном уровне производства, на многие десятки лет. В качестве резервной базы карбонатного сырья для завода можно рекомендовать месторождения Караулинское, Овсянское и Раевское, расположенные также вблизи г. Красноярска.

Кузнецовское месторождение обеспечивает завод глинами, которые используются в качестве глинистой составляющей. Хи-

мический состав глин (в %): Al_2O_3 — 15,92; SiO_2 — 58,62; Fe_2O_3 — 6,50; CaO — 3,31; MgO — 2,20; R_2O — 2,09—3,27. Глины залегают среди четвертичных делювиально-аллювиальных отложений в форме пластообразной линзы, мощность которой 6,6 *м*. Запасы Кузнецовского месторождения составляют 38,1 млн. *т*, что удовлетворит потребность завода в течение 50 лет.

С целью снабжения завода активными минеральными добавками Красноярским геологическим управлением в 1962—1963 гг. детально разведывалось Ирша-Бородинское месторождение глиежей, полезная толща которого приурочена к песчано-глинистым породам бородинско-иршинского угольного горизонта средней юры. Глиежи или обожженные песчаники, алевролиты и аргиллиты прослеживаются здесь в виде полосы шириной 0,6—0,8 *км* на расстоянии 1,5 *км*. Мощность обожженных пород варьируется от 2,0 до 27,8 *м* при средней мощности по месторождению 15,7 *м*. Глиежи по своим качествам удовлетворяют требованиям промышленности к активным минеральным добавкам для получения портланд-цемента. Запасы глиежей на месторождении определяются по категориям $B+C_1$ в 11,2 млн. *т* и категории C_2 в 8,6 млн. *т*.

Условия разработки месторождения осложняются пересечением его территории линиями водовода и электропередач, а также близостью железнодорожной станции, что исключает ведение взрывных работ.

В качестве корректирующей добавки для получения цемента на Красноярском заводе значительный интерес представляют крупные запасы железных руд месторождений Приангарья— Нижне-Ангарского, Тагарского и др. Эксплуатация руд этих месторождений, отличающихся высокими технико-экономическими показателями, намечается в ближайшее десятилетие.

Норильский цементный завод имеет мощность 80 тыс. *т* цемента в год. Сырьем для него служат известняки Каларгонского месторождения, глинистые сланцы месторождения «Ручей Разведочный», а также отходы Норильского металлургического комбината.

Каларгонское месторождение, расположенное в 18 *км* к западу от г. Норильска, сложено известняками и доломитами каларгонской свиты карбона [2]. Доломиты выполняют верхний горизонт и имеют мощность 25—40 *м*. Ниже доломитов залегают пласты продуктивных известняков мощностью 6—10 *м*, разделенных слоями кремнисто-карбонатных пород. Химический состав известняков (в %): CaO— 52,3; SiO_2 — 1,91; MgO — 1,78; R_2O_3— 1,42. Запасы каларгонских известняков составляют 11,3 млн. *т* по категориям $A+B+C_1$ и 13,5 млн. *т* по категории C_2, т. е. практически достаточны для удовлетворения потребности завода на срок около 50 лет.

Каларгонское месторождение эксплуатируется подземным способом. В 1964 г. было добыто 169 тыс. *т* известняка, значительная часть которого была использована в качестве флюса и для получения извести.

Месторождение «Ручей Разведочный» находится в 5 *км* к западу от г. Норильска. Его продуктивный горизонт — пласт глинистых сланцев — имеет мощность около 120 *м*. Запасы глинистых сланцев, подготовленные к освоению, 27 млн. *т*. Перспективы увеличения запасов имеются.

Дальнейшее развитие цементной промышленности в крае намечается за счет строительства Ачинского и Абаканского заводов. Ачинский цементный завод по своим качественным характеристикам будет самым эф-

фективным в Союзе. Предполагается, что себестоимость производства цемента здесь составит 4,7 руб. за тонну.

В настоящее время Ачинский цементный завод рассчитан на использование отходов глиноземного производства и известняков близ расположенных месторождений — Мазульского, Подгорного, Рудничного и Гарьского. Запасы и качество известняков приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика известняков месторождения Ачинской группы

Месторождения	Запасы, тыс. *т*		Химический состав, %				
	$A+B+C_1$	C_2	CaO	MgO	SiO_2	P_2O_5	S
Мазульское	360707	9540	54,32	0,46	0,32	—	—
Подгорное	253771	—	54,13	0,5	1,56	0,048	0,09
Рудничное	219842	—	53,95	—	1,6	—	—
Гарьское	38600	—	54,10	—	1,97	—	—
Итого	872920	9540					

В геологическом строении месторождений наблюдается много общих черт — все они приурочены к единому стратиграфическому горизонту енисейской свиты нижнего кембрия. Среди известняков встречаются дайки диабазовых и лабродоровых порфиритов, карстовые полости, заполненные обломочным материалом и глиной, реже прослои туфов и сланцев, а также участки окварцованных известняков. При разведке месторождений было установлено, что качество известняков с глубиной улучшается. Известняки Мазульского месторождения, освоение которого намечено в первую очередь, отличаются более высоким качеством.

Мазульское месторождение расположено юго-западнее г. Ачинска, в 3—4 *км* от строительной площадки завода. Известняки, в пределах месторождения, имеют мощность свыше 250 *м* и прослежены по простиранию на расстоянии 2,1 *км*. Вскрышей их являются рыхлые покровные суглинки и глины, мощность которых местами достигает 20 и более метров.

Институтом Сибцветметниипроект разработан проект высокомеханизированного карьера, годовой производительностью 9,32 млн. *т* сырого известняка в год. Почти половина добываемых известняков будет обогащаться. Ожидается, что среднее содержание окиси кальция в товарном известняке составит 53,3%, окиси кремния — 1,85%. Себестоимость 1 *т* товарного известняка определена в 0,93 руб. Извлекаемые запасы известняков в контуре запроектированного карьера 207 млн. *т*.

В качестве резервной базы карбонатного сырья Ачинского завода рассматриваются Подгорное, Рудничное и Гарьское месторождения, обладающие также крупными запасами. Эти месторождения расположены вблизи друг от друга и в 8—9 *км* от строящегося завода.

В 1,5 *км* от с. Мазульки выявлено и разведано Мазульское месторождение древнеаллювиальных глин, по составу и

качеству отвечающих требованиям цементной промышленности. До завершения строительства глиноземного завода, мазульские глины будут использоваться в качестве глинистого компонента в производстве цемента.

Таким образом, Ачинский цементный завод обеспечен надежной сырьевой базой. Разведанные запасы только одних известняков Ачинской группы месторождений оцениваются в 873 млн. *т*, хотя общие их геологические запасы более значительны.

На юге Красноярского края подготовлена к освоению другая крупная база цементного сырья — Абаканское («330 *км*»), Ербинское и Сонское месторождения известняков, Черногорское и Калягинское месторождения глин и песчано-глинистых пород, Черногорское месторождение глиежей.

Таблица 2

Характеристика месторождений гипса на юге Крас-ноярского края

Месторождения	Запасы гипса, тыс. *т*			
	A+B	C_1	A+B+C_1	C_2
Хамхазское	—	—	7365	—
Оросительное	4633	3516	8149	—
Арапкаевское	966	2980	3946	—
Капчалинское	—	5391	5391	3493
Париловское	199	—	199	—
Додонковское	424	—	424	1200
Аевское	—	48	48	—
Мантуровское	—	—	—	26600
Итого	6222	11935	25522	31293

Крупные поля развития известняков (Портальское, Кутурчинское и др.) обнаружены также вблизи железнодорожных линий Новокузнецк — Абакан и Абакан — Тайшет.

В качестве сырьевой базы намечаемого к строительству Абаканского цементного завода, производительность которого определена в 700 тыс. *т* цемента в год, рассматриваются Абаканское («330 *кв*»), Калягинское и Черногорское месторождения.

Абаканское («330 *км*») месторождение находится в 1,5 *км* к востоку от разъезда «330 *км*» железнодорожной линии Ачинск — Абакан. Здесь разведано 13,69 млн. *т* известняков по категориям A+B и 16,0 млн. *т* по категории C_1. Известняки характеризуются следующим химическим составом (в %): CaO—53,82; SiO_2—1,86; MgO — 0,45; Al_2O_3—0,77; Fe_2O_3 — 0,24; п. п. п. — 42,68.

В пределах месторождения известняки, как и вмещающие породы, собраны в складку, крылья которой падают к северо-западу под углом 60°. Из инородных тел в известняках отмечаются маломощные дайки диабазовых порфиритов.

Калягинское месторождение, в 18 *км* от г. Абакана, располагает глинами, качество которых соответствует требованиям промышленности на портланд-цемент. Запасы их составляют 11,93 млн. *т*.

В 3,5 *км* от г. Черногорска разведано другое месторождение глинистого сырья — Черногорское месторождение, аргиллиты и алевролиты которого также могут быть использованы в производстве портланд-цемента [2]. Их химический состав (в %): Al_2O_3 — 15,12; SiO_2 — 64,04; Fe_2O_3 — 4,21; CaO — 1,29; MgO — 1,75; R_2O_3 — 3,03. Запасы глинистых пород оцениваются в 7,28 млн. *т*.

В качестве активных и корректирующих минеральных добавок для цементной промышленности юга Красноярского края могут служить глиежи Черногорского и железные руды Абаканского или Краснокаменского и Ирбинского месторождений.

На Черногорском месторождении выделено 18 участков, из них четыре, детально разведанные, обладают запасами в 4,35 млн. *т*. Отмечается,

что размеры отдельных тел глиежей колеблются от 150 до 500 *м* по простиранию и от 1 до 40 *м* по мощности. Гидравлическая активность глиежей 11—100 *мг/г*.

Абаканское железорудное месторождение в настоящее время эксплуатируется Кузнецким металлургическим комбинатом, а освоение Краснокаменского и Ирбинского месторождений намечается в ближайшее пятилетие.

Следует отметить, что перспективы развития цементной промышленности в крае не могут быть ограничены только охарактеризованной выше сырьевой базой. Значительными возможностями обладают также районы Енисейского кряжа. Здесь обнаружены крупные поля развития доломитов и известняков.

Известняки месторождения «Южного», расположенного вблизи Нижне-Ангарского железорудного месторождения, имеют мощность около 85 *м* и прослежены по простиранию на 470 *м*. Содержание в них окиси кальция составляет 51,19, кремнезема—1,91, окиси магния — 2,48, глинозема — 0,61, фосфорного ангидрита — 0,041%. Прогнозные запасы месторождения оцениваются в 100 млн. *т*. Горнотехнические и гидрогеологические условия позволяют отрабатывать его открытым способом.

В южной части края, в пределах Минусинской впадины, распространены месторождения гипса, приуроченные преимущественно к отложениям бейской свиты среднего девона. Здесь известны такие месторождения с промышленными запасами гипса, как Хамхазское, Оросительное, Арапкаевское, Капчалинское и др. (табл. 2). Первые три из них разрабатываются Абаканским гипсовым заводом.

Рудные тела месторождения Оросительного, которое находится в 12 *км* к юго-западу от одноименного разъезда железнодорожной линии Новокузнецк — Абакан, представлены двумя пластами гипса. Нижний пласт содержит прослойки зеленых мергелей. Глубина залегания пластов от дневной поверхности 10—30 *м*. Разведанные запасы гипса оцениваются в 8,1 млн. *т*. Качество гипса хорошее.

На месторождении Хамхазском выявлено около 10 пластов гипса, средней мощностью 1,5 *м*. Это месторождение расположено в 8 *км* от Абазинской ветки линии Новокузнецк — Абакан. Вмещающими гипс породами являются мергели, реже доломитизированные и глинистые известняки.

Арапкаевское, Париловское и Додонковское месторождения гипса находятся вблизи друг от друга, в 45—50 *км* к востоку от г. Ужура. В геологическом строении месторождений наблюдается много общих черт — это небольшие участки единой крупной гипсоносной структуры. По запасам наиболее крупным из них является Арапкаевское месторождение, которое состоит из 11 пластов гипса. Мощность пластов 0,2—3,3 *м*. Пласты разделены слоями зеленовато-серого плотного мергеля мощностью от 0,2 до 2,0 *м*. Запасы кондиционного гипса 3,9 млн. *т*.

Капчалинское месторождение пока еще не эксплуатируется. Однако запасы только южной, разведанной, его части оцениваются в 5,4 млн. *т*. Гипс залегает на глубине 20,9—82,4 *м* от поверхности. Здесь выделено два пласта гипса мощностью 1,16 и 1,14 *м*. Содержание $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в верхнем пласте составляет 71,78—96,0, в нижнем — 75,50—85,70%. В кровле пластов залегают глинистые известняки, среди которых также отмечаются прослои гипса.

Месторождения гипса известны и в центральной части края, где они приурочены к соленосным отложениям Канско-Тасеевской впадины. Здесь,

как известно, два крупных, но неразведанных месторождения кристаллического гипса — Троицкое и Рыжковское.

Троицкое месторождение находится вблизи с. Троицкозаводского Тасеевского района и представлено 10 пластами гипса суммарной мощностью 20,9 *м*, при мощности отдельных пластов 0,5—6,0 *м*. Содержание в них $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — 97—99%. Запасы гипса категории C_2 составляют 25 млн. *т*. По условиям залегания гипса месторождение может разрабатываться открытым способом.

Таблица 3

Запасы гипса и ангидрита месторождений Норильской группы

Месторождения	Запасы, тыс. *т*			
	A	B	C_1	C_2
Мало-Барьерное:				
гипс	—	245	196	631
ангидрит	1128	1629	1820	—
Горазубовское:				
гипс	—	44	235	91
ангидрит	1852	1784	1646	—
Всего:				
гипс	—	289	531	722
ангидрит	2980	3413	3466	—

Рыжковское месторождение находится в 80 *км* к северу от с. Тасеево. Гипс по своему качеству относится к первому сорту. Его запасы оцениваются в 20 млн. *т*.

Для промышленности заполярной части края разведано два месторождения гипса и ангидрита — Мало-Барьерное и Горазубовское — вблизи г. Норильска. Продуктивными толщами здесь являются силурийские отложения Норильской наложенной мульды. Залежи ангидрита на Мало-Барьерном месторождении достигают мощности 30 *м* и обычно перекрываются 2—3, а иногда 10-метровым слоем гипса. Резкой границы между ними нет. Гипс серый и темно-серый, реже белый и розовый. В гипсе отмечаются прослои сланца и кристаллы самородной серы. Содержание $CaSO_4 \cdot 2H_2O$—67—95, кристаллической воды более 14%. Последнее является критерием при добыче для отделения гипса от ангидрита. Запасы Норильских месторождений гипса приведены в табл. 3.

Красноярский край обладает также значительными возможностями для производства магнезиальных и цветных цементов. В качестве сырья для получения магнезиального цемента на Норильском заводе могут быть использованы доломиты Каларгонского месторождения, которые залегают в кровле разрабатываемых известняков.

Сырьевой базой для Красноярского завода может служить Быковское месторождение доломитов, расположенное в 5 *км* к юго-западу от ст. Енисей. Доломиты имеют следующий химический состав (в %): MgO — 19,60; CaO — 32,07; Al_2O_3 — 0,53; Fe_2O_3 — 0,90; SO_3 — 0,16; п. п. п. — 46,62. Запасы доломитов оцениваются по категориям $A+B+C_1$ в 340 тыс. *т*. Перспективы прироста запасов на месторождении имеются.

Для производства белых цементов в крае представляют интерес каолины Балай-Уярской группы месторождений. Эта группа представлена шестью месторождениями: Кравель-Балайским, Кампановским, Авотинским, Минценовским, Лепинским и Томнинским с общими запасами около 50 млн. *т* [3]. Среди каолинов выделяют белые, желтые и серые разности. Меньшим содержанием окиси железа (1,6—1,8%) характеризуются белые разности каолинов, огнеупорность их определяется температурой 1730—1750°С.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Борисов. Флюсовое карбонатное сырье Восточной Сибири.— В сб.: «Месторождения естественных строительных материалов флюсового и глинистого сырья Восточной Сибири». М., Изд-во АН СССР, 1958.
2. Ю. Е. Даукшо, А. И. Джавлюк. Состояние минерально-сырьевой базы вяжущих строительных материалов Восточной Сибири.— В сб.: «Месторождения естественных строительных материалов, флюсового и глинистого сырья Восточной Сибири». М., Изд-во АН СССР, 1958.
3. Г. М. Минько, А. М. Глушков. Перспективы Балай-Уярской группы месторождений каолина, огнеупорных и тугоплавких глин как базы керамического сырья.— В сб.: «Перспективы развития керамической промышленности Сибири и Дальнего Востока». Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1964.

Н. С. КРУЦКО

(Иркутское геологическое управление, г. Иркутск)

СОСТОЯНИЕ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ В ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ

На территории Иркутской области разведано большое количество месторождений неметаллического сырья (известняков, доломитов, плавикового шпата, гипса, глин, песков и др.), которое может быть успешно использовано цементной промышленностью.

Месторождения карбонатных пород, пригодных для производства цемента и воздушной извести, связаны с кристаллическими комплексами архея, протерозоя и синия складчатых областей Восточного Саяна, Западного и Южного Прибайкалья, Витимо-Патомского нагорья, а также с отложениями нижнего кембрия и частично ордовика платформенной части области. Залежи гипса приурочены к кембрийской осадочной толще Сибирской платформы и широко распространены среди сульфато-карбонатных и сульфато-карбонатно-соленосных отложений. Пески и глины связаны с четвертичными, неогеновыми, палеогеновыми, частично юрскими, девонскими и ордовикскими отложениями и имеют почти повсеместное распространение за исключением районов с резко расчлененным горным рельефом.

Ниже приводится краткая характеристика месторождений по видам сырья.

ЦЕМЕНТНОЕ СЫРЬЕ

В г. Ангарске имеется цементный завод с проектной мощностью 900 тыс. *т* портланд-цемента в год, сырьевой базой которого является Слюдянское (Перевал) месторождение маломагнезиальных мраморов. Взамен глинистого компонента завод использует газогенераторную золу. Кроме того, разведано Венгерское месторождение известняков. Для намечаемого к строительству второго в области Тайшетского цементного завода в качестве глинистой добавки предварительно разведаны глины Саранчетского и Туманшетского участков.

Другие разведанные месторождения карбонатных пород, пригодных для цементного производства, являются резервными базами сырья.

Слюдянское (Перевал) месторождение мраморов расположено в Южном Прибайкалье, в 7 *км* на юго-запад от г. Слюдянки и в 160 *км* от Ангарского цементного завода.

Месторождение приурочено к карбонатной толще слюдянской свиты архейских метаморфических пород. Продуктивный горизонт мощностью 300—500 *м* имеет протяженность более 10 *км* [1—3].

В результате разведочных работ выделены две полосы мраморов, характеризующихся следующим средним химическим составом (в %):

SiO_2 — 1,34—4,18; Al_2O_3 — 0,44—1,12; Fe_2O_3 — 0,06—0,22; CaO — 49,64—53,63; MgO — 1,64—3,80; п. п. п. — 40,77—42,56.

Технологическими испытаниями установлена пригодность мраморов для производства портланд-цемента, а некондиционных разностей — для изготовления воздушной строительной извести и в качестве заполнителя бетонов марок «300» — «400».

Месторождение эксплуатируется открытым карьером с проектной годовой производительностью 960 тыс. *т* мрамора (в 1964 г. добыто 851 тыс. *т*). Ангарским цементным заводом выработано в 1964 г. 722 тыс. *т* портланд-цемента и пуццоланового портланд-цемента марок «500», «400» и «600».

Запасы мраморов для цементного производства утверждены ГКЗ по категориям $A + B + C_1$ в количестве 132,7 млн. *т*, категории C_2 — 34,4 млн. *т*, а пригодных для бетона и извести по категориям $A + B + C_1$ — 13,5 млн. *т* и C_2 — 17,2 млн. *т*.

Малокадильненское месторождение известняков расположено на западном берегу оз. Байкал, в 35 *км* к северо-востоку от с. Лиственничного, и приурочено к осадочным карбонатным отложениям протерозоя в виде двух пластов мощностью 100—250 *м* [1].

В двух пачках известняков мощностью 20 и 40 *м* и удовлетворяющих по химическому составу требованиям цементной промышленности (SiO_2— 2,41, CaO — 49,84 и MgO — 2,33%), подсчитаны запасы сырья категории C_1 — 56,1 млн. *т* и категории C_2 — 32,6 млн. *т*. Известняки пригодны также для производства воздушной строительной извести I и II сорта.

Усть-Ангинское месторождение известняков находится на западном берегу оз. Байкал, в 170 *км* от с. Лиственничного. Оно приурочено к тажеранской свите метаморфических пород архея, залегающих среди гнейсов и гранитов [4]. Максимальная мощность залежи известняков достигает 1500 *м*. Месторождение делится на 3 участка: Ангинский, Мысовский и Хоторокский. На Ангинском участке проведена детальная разведка, а на остальных лишь поисково-опробовательские работы.

Известняки Ангинского участка, приуроченные к висячему боку залежи, имеют мощность 900 *м* и отличаются наибольшей чистотой химического состава (в %): SiO_2 — 0,72; CaO — 54,57; MgO — 0,73; Fe_2O_3 — 0,22; п. п. п. — 43,3. Известняки удовлетворяют требованиям химической и металлургической промышленности, требованиям производства цемента и строительной воздушной извести. Запасы известняков Ангинского участка утверждены ГКЗ в качестве сырья для химической промышленности в количестве 184,9 млн. *т* по категориям $B+C_1$.

На участке Мысовском запасы известняков подсчитаны по категории C_1 в количестве 151,4 млн. *т*, а на Хоторокском участке по категории C_2 — 23,0 млн. *т*. Общие геологические запасы месторождения оцениваются не менее 1 млрд. *т*. Месторождение не эксплуатируется из-за тяжелых транспортных условий.

Каймоновское месторождение известняков расположено в 50 *км* на запад от пос. Усть-Кут и в 3 *км* от ст. Каймоново, железной дороги Тайшет — Лена.

В геологическом строении месторождения принимают участие кембрийские известняки, перемежающиеся с доломитами и прослеживающиеся в северо-восточном направлении более чем на 50 *км*.

В полосе пород шириной 150—320 *м* выделяется 6 пластов известняков мощностью от 3,5 до 16,8 *м*. Известняки пригодны для производства портланд-цемента марок «400» — «500», а также для изготовле-

ния воздушной извести. Химический состав их следующий (в %): SiO_2— 2,44—4,44; Al_2O_3 — 0,36—0,49; Fe_2O_3 — 0,17—0,29; CaO — 50,57—50,32; MgO — 2,49—3,36; п. п. п. — 41,9—42,95. Горно-технологические условия месторождения трудные.

Запасы известняков Центрального участка утверждены ГКЗ по категориям А + В + C_1 — 54,9 млн. *т*, в том числе А + В—30,7 млн. *т*.

Комарское месторождение мраморов находится в Южном Прибайкалье, в 2 *км* от эксплуатируемого месторождения «Перевал» и характеризуется сходной геологической обстановкой. Полоса мраморов прослежена по простиранию на 1,6 *км* при ширине в плане 450—500 *м*. Химический состав мраморов (в %): SiO_2— 1,36—3,19; Al_2O_3 — 0,05—1,25; Fe_2O_3—0.03—0,74; CaO—51,00—53,60; MgO—1,55—2,62 и п.п.п. 41,50—42,80. Мраморы пригодны для производства портланд-цемента, в качестве флюса для металлургии и для изготовления воздушной извести.

Общие запасы мраморов по категориям C_1+C_2 составляют около 450 млн. *т* и могут быть увеличены за счет разведки по простиранию и на глубину.

Венгерское месторождение известняков расположено в 80 *км* от ст. Тайшет, по строящейся линии железной дороги Тайшет — Абакан, в 5—6 *км* юго-западнее пос. Венгерка. В геологическом строении месторождения принимают участие карбонатные породы девона. Продуктивный горизонт имеет мощность 40—45 *м*, а пласт известняков по мощности варьирует от 3 до 31 *м* (в среднем 15 *м*). Средний химический состав известняков (в %): SiO_2 — 8,60; Al_2O_3 — 1,57; Fe_2O_3 — 0,50; CaO — 48,60; MgO — 1,27 и п. п. п. — 39, 10.

Запасы известняков, пригодных для цементного производства, подсчитаны по категориям C_1+C_2 в количестве 313 млн. *т*.

Цаган-Ходинское месторождение известняков находится в предгорной части Восточного Саяна, в 120 *км* к юго-западу от ст. Черемхово и приурочено к карбонатным отложениям нижнего кембрия.

Мощность известняков колеблется от 20 до 60 *м*, по простиранию они прослежены более чем на 12 *км*. Химический состав известняков, пригодных для цементного производства (в %): SiO_2 — 3,60; MgO — 1,80; CaO — 51,60. Общие запасы их по категориям C_1+C_2 подсчитаны в количестве 200 млн. *т*.

Суммарные запасы карбонатных пород, пригодных для цементного производства, по всем описанным месторождениям Иркутской области составляют по категориям А + В + C_1 — 758,8 млн. *т* и по категории C_2 — 708,3 млн. *т*.

К этому следует добавить, что имеются перспективы получения большого количества сырья для выработки цемента в случае положительного решения вопроса организации производства глинозема на базе высокоглиноземистых аргиллитов Бельского и Гымыльского месторождений в шихте с известняками Слюдянского (Перевал), Камарского или Цаган-Ходинского месторождений. Как показывают технико-экономические расчеты, в этом случае при производстве глинозема в количестве 400 тыс. *т* в год попутно будет получаться цементное сырье в виде отходов (белитовый шлам) в количестве 3 млн. *т*.

Глинистыми породами и песчанистыми добавками для производства цемента область также обеспечена. Разведано с большей или меньшей степенью детальности 9 месторождений глинистых и песчаных пород. Все месторождения находятся в сравнительно благо-

приятных транспортно-экономических условиях вблизи от крупных промышленных центров (Иркутск, Ангарск, Тайшет, Братск).

Суммарные запасы глинистых пород для цементного производства по состоянию на 1/I 1965 г. составляли 80,6 млн. *т* по категориям А+ + В + C_1 и 47,7 млн. *т* по категории C_2, а также песчаных пород 4,6 млн. *т* по категориям А + В + C_1.

ГИПС

По запасам гипса Иркутская область занимает ведущее место в Сибири и на Дальнем Востоке. В настоящее время эксплуатируется Заларинское месторождение гипсового камня с проектной годовой производительностью 1 млн. *т* (в 1964 г. добыто 377 тыс. *т*). Потребителями гипса являются Ангарский гипсовый завод, цементные заводы Иркутской и Новосибирской областей, Бурятской АССР, Красноярского края и др.

Гипсовые отложения области образуют Тыреть-Балаганско-Осинскую гипсоносную провинцию, геологические запасы которой исчисляются сотнями миллионов тонн. Гипсоносные отложения распространены также по рекам Лене, Киренге и их притокам [1].

Заларинское месторождение гипса расположено в 20 *км* к северо-востоку от ст. Залари, на правом берегу р. Залари, и приурочено к сульфатно-карбонатным отложениям нижнего кембрия.

Месторождение разделяется на 2 участка: Центральный и Северный. К полезной толще отнесены 2 пласта гипса, разделенные слоем доломитов мощностью 2—6 *м*. Средняя мощность верхнего пласта на Центральном участке составляет 12, на Северном — 16 *м*, а нижнего пласта соответственно 7,6 и 5,2 *м*.

Средний химический состав гипса в пределах кондиционной части пластов, вошедшей в подсчет запасов (в %): SiO_2 — 3,80; Al_2O_3 — 1,35; Fe_2O_3 — 0,15; MgO — 4,70; R_2O — 0,15; CaO — 29,90; SO_3 — 36,50; H_2O — 16,16 и п. п. п. — 7,40.

Запасы, утвержденные ГКЗ: категорий А+В+C_1—40,3 млн. *т* (балансовые); А + В + C_1 — 61,7 млн. *т* (забалансовые).

Сырье пригодно для производства строительного гипса I и II сорта (согласно ГОСТу 4013—48). За счет добычи запасы уменьшились и на 1/I 1965 г. составляли по категориям А+В+C_1—40,0 млн. *т*.

Хайтикское месторождение расположено в 14 *км* на северо-восток от ст. Тыреть и приурочено к верхнекембрийскому комплексу красноцветных пород. Гипс залегает в виде 2 пластов и ряда тонких прослоев и линз. Пласт «Толстый» имеет мощность 1,36 *м*, а пласт «Тройной», залегающий на 21—23 *м* выше «Толстого», состоит из 2—4 слоев гипса мощностью от 0,1 до 1,3 *м* (средняя мощность пласта 1,6 *м*). Среднее содержание основных химических компонентов (в %): CaO— 31,27; SO_3 — 41,92; H_2O — 13,44 (гипса — 88%).

Гипс пригоден для получения строительного гипса I и II сорта. Запасы по категориям А+В+C_1 утверждены ГКЗ в количестве 1,2 млн. *т*. Месторождение не эксплуатируется.

Нукуто-Алтарикское месторождение гипса находится в 9 *км* к востоку от Заларинского рудника и приурочено к верхнекембрийским осадочным отложениям. Гипс залегает в виде двух пластов: «Толстого» — средней мощностью 1,6 *м* и «Тройного» — средней мощностью 0,94 *м*, прослеженных на 7 и 9 *км*. Содержание основных компонентов (в %): CaO — 28,74—31,18; SO_3 — 40,30—43,17; H_2O — 17—19,15; нераств. ост. — 3,46—9,90 (гипса 81—91%).

Сырье пригодно для изготовления строительного гипса I и II сорта. На месторождении подсчитаны запасы по категории C_2 в количестве 152,7 млн. *т*. Общие балансовые запасы гипса по трем месторождениям области составляют: категорий $A + B + C_1$ — 41,1 млн. *т*, категории C_2 — 152,7 млн. *т*. При постановке специализированных поисково-разведочных работ в перспективных районах области запасы гипса могут быть значительно увеличены.

ПЛАВИКОВЫЙ ШПАТ

В настоящее время плавиковым шпатом для производства портландцемента Ангарский цементный завод снабжается с Калангуйского месторождения Читинской области в количестве 6 тыс. *т* в год.

В Иркутской области имеется одно предварительно разведанное месторождение плавикового шпата (Больше-Тагнинское), расположенное в предгорной части Восточного Саяна, в 160 *км* от г. Тулуна. В геологическом отношении месторождение приурочено к Больше-Тагнинскому карбонатитовому массиву.

Выявлены две рудные залежи с флюоритом, располагающиеся в массиве параллельно одна другой на расстоянии 30—50 *м*; длина залежи № 1 — 380 *м*, ширина 30—80 *м*, залежи № 2 соответственно — 660 и 40—50 *м*.

На основании технологических испытаний по обогащению 3 проб руды (весом 0,35; 0,54 и 2,80 *т*) установлено, что руды относятся к труднообогатимым, но методом флотации из них получаются металлургические концентраты марок Ф-85, Ф-75 и промпродукты Ф-30 и Ф-40 для цементной промышленности. Хвосты после обогащения могут быть использованы как микронаполнители при производстве портландцемента. Запасы плавикового шпата подсчитаны в количестве 3,4 млн. *т* (при содержании CaF_2 — 19—26,5%).

Имеются реальные перспективы на получение значительных запасов плавикового шпата в полиметаллической полосе Западного Прибайкалья с прогнозными запасами около 10 млн. *т* и содержание CaF_2 20—45%. В настоящее время ведутся поисково-разведочные работы.

АКТИВНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ДОБАВКИ

В Иркутской области имеется Камарское месторождение базальтов, пригодных в качестве активных минеральных добавок при производстве пуццоланового и сульфатостойкого пуццоланового портланд-цемента. Месторождение расположено в Южном Прибайкалье, в 10 *км* западнее г. Слюдянки и приурочено к коре выветривания базальтового покрова. Активность базальтов варьирует в пределах 60—130, составляя в среднем 70 *мг/г*.

Запасы активных минеральных добавок по категории C_1 — 135,0 млн. *т*, категории C_2 — 113,0 млн. *т*.

СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОЗДУШНОЙ ИЗВЕСТИ

Карбонатные породы, пригодные для обжига на известь, имеют широкое распространение в пределах области; по балансу запасов числится 17 месторождений карбонатных пород — сырьевых баз для производства воздушной извести.

В 1964 г. по всей области добыто 47 тыс. *т* карбонатных пород и изготовлено 24,3 тыс. *т* строительной воздушной извести, из которой 93,5% относится к I сорту. Эксплуатируются в данное время 3 месторождения. Запасы карбонатных пород по области составляют 131,2 млн. *т* по категориям $A + B + C_1$ и 33,1 млн. *т* по категории C_2. Месторождения располагаются вблизи от железной дороги и автомагистралей, от крупных промышленных узлов и строек.

Таким образом, Иркутская область обладает богатой и разнообразной сырьевой базой для производства вяжущих материалов и при необходимости запасы этого минерального сырья могут быть увеличены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Е. Даукшо, А. И. Джавлюк. Состояние минерально-сырьевой базы вяжущих строительных материалов в Восточной Сибири. Матер. конф. по разв. произв. сил Вост. Сибири. М., Изд-во АН СССР, 1958.
2. Ю. З. Елизарьев, Г. С. Голдырев. Архейские мраморы месторождения «Перевал» (геологический очерк).— В сб.: «Матер. по геол. и полезн. ископ. Вост. Сибири». Тр. Вост.-Сиб. фил. СО АН СССР, вып. 14, серия геол. Иркутск, 1958.
3. М. М. Одинцов, Н. А. Флоренсов, П. М. Хренов. О размещении полезных ископаемых в геологической структуре Восточной Сибири.— В сб.: «Матер. по геол. и полезн. ископ. Вост. Сибири». Тр. Вост.-Сиб. фил. СО АН СССР, вып. 14, серия геол. Иркутск, 1958.
4. Г. А. Покатилов. К геологии архейского комплекса левобережья нижнего течения р. Анги. Тр. Иркутск. ун-та, серия геол., т. 14, вып. 2, 1957.

Н. Т. БЛОХА
(ДВГУ, г. Хабаровск)

СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ ПРОИЗВОДСТВА ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ В ХАБАРОВСКОМ КРАЕ И АМУРСКОЙ ОБЛАСТИ

Характеризуемый район имеет вполне благоприятные условия для развития цементной промышленности. За последние годы геологами Дальневосточного геологического управления и бывшего треста «Сибгеолнеруд» разведан целый ряд месторождений различного сырья, необходимого для цементного производства, в том числе карбонатных пород, в основном определяющих ценность сырьевой базы.

Известняки на территории Хабаровского края и Амурской области приурочены к отложениям различных геологических систем от архея до верхнего мезозоя. Особенно широко карбонатные породы развиты на Малом Хингане. Здесь известны крупнейшие на Дальнем Востоке месторождения цементных известняков, относящихся к лондоковской свите нижнекембрийского возраста. Эти месторождения находятся в весьма благоприятных транспортных условиях. Непосредственно у железнодорожной магистрали Москва — Владивосток расположено Лондоковское месторождение, эксплуатируемое Теплоозерским цементным заводом. Здесь же известны другие крупные месторождения известняков, два из которых (Абрамовское и Кимканское) по своим масштабам могли бы служить самостоятельными базами для цементной промышленности. Несколько месторождений известняков протерозой-нижнепалеозойского возраста известны в пределах Амурской области.

Известняки имеются в самой северной части Хабаровского края в окрестностях пос. Аян. Суммарные запасы наиболее крупных залежей составляют 35 млн. *т*. Качество известняков изучено по единичным пробам. Они несколько окремнены (SiO_2 до 7,6%) и доломитизированы (MgO до 5%), но могут быть использованы для производства цемента.

Небольшие месторождения известняков верхнепалеозойского и мезозойского возраста имеются в восточных и южных районах Хабаровского края, но из-за ограниченности запасов они могут быть использованы лишь для производства извести.

На территории Хабаровского края и Амурской области, таким образом, выделяются два района, где наиболее целесообразно развивать цементную промышленность — район действующего цементного завода на ст. Теплое озеро и район намечаемого строительства цементного завода с центром в г. Свободном.

Теплоозерский цементный завод полностью обеспечен основными видами минерального сырья. В достаточном количестве разведаны и утверждены ГКЗ запасы известняков, глинистых сланцев, активных добавок и железной руды в качестве корректирующей добавки. Из других рай-

онов завозится только гипс (из Иркутской области). Потребность завода в гипсе на 1965 г. составила 40 тыс. *т*; на полную проектную мощность — 68,8 тыс. *т*.

Известняки добываются на Лондоковском месторождении, расположенном в непосредственной близости от завода. Они слагают четыре обособленных полосы, вытянутых в северо-западном направлении. Известняки залегают моноклинально с падением на юго-запад под углом 45—80°. Общая мощность их оценивается в 600 *м*. Отмечается большое количество согласно залегающих пластовых даек кислого и основного состава. Мощность их обычно составляет 1—3 *м*, длина по простиранию редко превышает 100 *м*.

Известняки окрашены в серый цвет различной густоты, от почти белого до черного. Темные разности имеют, как правило, более тонкозернистое сложение и обычно засорены различными примесями. Наиболее широко распространены известняки светло-серого и серого цвета, которые близки по химическому составу и, как правило, отвечают требованиям на цементное сырье. В процессе разведочных работ на месторождении выделены отдельные участки, получившие названия «Первая Сопка», «Вторая Сопка» и «Третья Сопка».

«Первая Сопка» сложена в основном светлоокрашенными известняками. Характерна мелкая блочность, гофрировка, наличие большого числа согласных даек. Отмечается зона (мощностью 40—50 *м*) интенсивно перемятых сильно окремненных известняков. Средний химический состав их в контуре запасов приведен в табл. 1. Запасы цементных известняков по категориям $B + C_1$ составляют 25 млн. *т*. Участок разрабатывается цементным заводом с 1949 г.

Таблица 1

Химический состав	Содержание, %					
	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	п. п. п.
Средний по известнякам	52,28	0,74	2,19	2,02	0,36	42,41
Средневзвешенный с учетом даек	51,14	0,81	4,0	2,10	0,50	41,31

Участок «Вторая Сопка» сложен аналогичными известняками, но с большим преобладанием светлоокрашенных разностей и интенсивнее развитым карстом, который по ориентировочным подсчетам составляет около 20%. Количество даек достигает 5%. Все это резко снижает качество участка. Запасы известняков по категории С определены в 15 млн. *т*.

«Сопка третья» представляет собой обособленную возвышенность с относительными превышениями над подошвой в 150—170 *м*. Средняя ее часть сложена серыми, а фланги темно-серыми известняками, которые секутся множеством мелких даек гранит-порфиров, гранит-аплитов и лампрофиров. Значительно развит поверхностный и глубинный карст. Средняя закарстованность по участку составляет 7,8%.

Средневзвешенное содержание CaO (с учетом карста и даек) колеблется от 47,2 до 52,5%; MgO от 1,2 до 2,1; SiO_2 от 2,8 до 10,3%. По данным лабораторных и полузаводских испытаний известняки пригодны для производства портланд-цемента, а отдельные блоки для сульфатостойкого протланд-цемента. Запасы утверждены ГКЗ по категориям $A+B+C_1$ в количестве 78,2 млн. *т*. В настоящее время участок разрабатывается Лондоковским заводом.

Таким образом, общие балансовые запасы цементных известняков Лондоковского месторождения позволяют увеличить здесь производство цемента в 2—3 раза.

В качестве глинистого компонента заводом используются кварцево-слюдистые сланцы Лондоковского месторождения (сопка Сланцевая), расположенного в 7,5 *км* от завода. Сланцы залегают в виде крутопадающего пласта, вытянутого в меридиональном направлении. Мощность их увеличивается с юга на север от 120 до 390 *м*. В литологическом отношении сланцы весьма однородны, имеют тонкослоистую текстуру и зеленовато-серый цвет. Химический состав сланцев (в %) : SiO_2 — 64,5; Al_2O_3 — 16,7; Fe_2O_3 — 8,0; CaO — 0,5; MgO — 1,9; SO_3 — 0,2; R_2O — 3,2; п.п.п. — 4,6. Промышленные запасы сырья составляют 48,6 млн. *т*, в том числе по категориям А + В — 22,1 млн. *т*.

При производстве сульфатостойких цементов заводом использовались кремнистые сланцы, небольшое месторождение которых имеется в непосредственной близости от завода.

Для корректировки шихт применяются железные руды Теплоозерского месторождения, расположенного в 5 *км* северо-западнее завода. Месторождение приурочено к рудоносной свите докембрия. Руды магнетитовые и магнетит-гематитовые, с прослоями кварцитов мощностью 1—5 *см*. Мощность рудного пласта колеблется от 1 до 15 м. На месторождении выделяются два разобщенных участка — Владимирский и Медвежий. Среднее содержание Fe_2O_3 в рудах Владимирского участка — 53,55, Медвежьего — 45,5%. Общие балансовые запасы месторождения составляют 6,0 млн. *т*, в том числе по категории В — 0,6 млн. *т*.

В качестве добавки цементным заводом используются туфы верхнемелового возраста, широко развитые на Малом Хингане. Здесь разведаны два крупных месторождения высококачественных туфов — Ядринское и Кимканское. Ядринское месторождение интенсивно эксплуатируется заводом, начиная с 1954 г. В настоящее время добыча туфов составляет около 50 тыс. *т* в год. Месторождение расположено у разъезда Ядрин, в 70 *км* к западу от завода. Устойчиво активными на месторождении являются витрокластические туфы и витролипариты с активностью соответственно 124 и 170 *мг/г*. При дозировке в 30—40% они пригодны для производства пуццолановых цементов марок «400» и «500». Запасы сырья составляют по категориям А+В — 0,9 млн. *т*.

Кимканское месторождение туфов расположено в 3 *км* от ст. Кимкан. Активными на месторождении являются породы витролипаритового ряда. Вблизи поверхности они часто разрушены до пластичной зеленоватой глинистой массы. Средняя активность витролипаритов — 130 *м*, туфов и лавобрекчий — 90 *мг/г*. Технологическими испытаниями установлено высокое качество указанных пород, которые могут вводиться в цемент до 40%, не снижая его прочности. Утвержденные ГКЗ запасы активных добавок составляют 32,3 млн. *т*, в том числе по категориям А + В — 8,5 млн. *т*.

В районе городов Хабаровск и Комсомольск-на-Амуре для намечавшихся к строительству помольных установок изучено несколько месторождений активных пород, связанных с покровными базальтами неогенового и нижнечетвертичного возраста. Представлены они различными туфами и туфобрекчиями с активностью 40—90 *мг/г*, либо выветрелыми пористыми базальтами с активностью 50—160 *мг/г* (Оборское и Харпичанское месторождения). Эти месторождения имеют крупные размеры и, хотя качество сырья в них невысокое, могут служить резервной базой развития цементной промышленности.

В Амурской области известен целый ряд месторождений известняков, но рассматриваться в качестве сырьевой базы для цементного завода могут лишь три из них (Соловьевское, Диканское и Чагоянское). Выявление новых крупных месторождений в легко доступных районах маловероятно.

Наименее перспективна Соловьевская группа месторождений известняков (46 *км* Амуро-Якутской магистрали). Запасы самого крупного из них (Соловьевское-III), исчисляются всего в 13,2 млн *т*. Кроме того, сырье этих месторождений низкого качества, что подтверждено и технологическими испытаниями. Средний химический состав месторождения Соловьевское III приведен в табл. 2.

Таблица 2

Разности известняков	Содержание, %					
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	п. п. п.
Черные и желто-серые	7,06	1,08	0,50	48,99	1,57	39,73
Серые	9,34	2,66	1,07	45,11	1,11	34,84

Диканское месторождение, расположенное в 35 *км* к востоку от ст. Бурея, сложено высококачественными известняками, содержащими 52—54% CaO, 1—1,5% MgO и весьма незначительное количество вредных примесей. Но ценность месторождения снижается сильной его обводненностью, особенно в центральной части, ограниченностью запасов (34 млн. *т*) и значительной удаленностью от железной дороги.

Месторождения глинистых пород в обоих районах имеются, что, однако, не играет существенной роли.

Наибольший интерес по количеству запасов и качеству представляют известняки Чагоянского месторождения, расположенного в 50 *км* к северо-востоку от ст. Шимановская, на правом берегу р. Зея. Известняки приурочены к метаморфической толще предположительно нижнекембрийского возраста. Площадь месторождения 20—22 *км*^{2}. По цвету, текстуре и химическому составу, между которыми устанавливается взаимосвязь, известняки подразделяются на несколько разностей. Чистые (кондиционные) известняки представлены белыми, полосчатыми, светло-серыми и пятнистыми разностями. Известняки серые и темно-серые обычно имеют более тонкозернистое сложение и некондиционны по составу.

Чистые известняки слагают центральную часть месторождения и прослежены по простиранию более чем на 5 *км* при ширине полосы в сотни метров.

Простирание пород северо-западное, падение крутое на юго-запад. Известняки в значительной степени закарстованы (в среднем на 3%). Кроме того, отмечаются дайковые включения, которые несколько осложняют добычу. Средний химический состав известняков приведен в табл. 3.

Технологические испытания, проведенные НИИЦементом в 1953 г. показали, что известняки пригодны для получения цемента марок «400», «500» и «600». Общие запасы по категориям $A + B + C_1$ составляют 115,3 млн. *т*, в том числе утвержденные ГКЗ — 14,9 млн. *т*.

В качестве глинистого компонента изучались элювиальные глины (Чуканское месторождение) и переотложенные глины (Чагоянское месторождение).

Чуканское месторождение сложено пестроцветными и желтыми глинами, сохранившими текстуру первичных пород. Мощность

Таблица 3

Разности известняков	Содержание, %								
	SiO_2	$Al_2O_3+TiO_2$	Fe_2O_3	CaO	MgO	п. п. п.	R_2O	SO_3	P_2O_5
Белые, светло-серые, полосчатые и пятнистые	1,22	0,31	0,22	53,95	0,54	0,02	0,10	0,02	42,93
Серые окремненные . .	4,45	1,40	0,73	48,80	2,99	0,07	0,27	0,15	41,09
Серые и темно-серые доломитизированные . .	2,60	0,56	0,43	47,53	5,26	0,02	0,11	0,13	42,55

полезного слоя от 2 до 14,5 *м*. Глины пригодны для производства цемента, но в связи с завышенным глиноземным и заниженным силикатным модулями требуют введения корректирующих добавок.

Лучшие по химическому и гранулометрическому составу глины (Чагоянское месторождение) изучены непосредственно во вскрыше известняков. Мощность глин колеблется от 6,9 до 17,6 *м*. Подстилаются они темно-серыми элювиальными глинами с повышенным содержанием окиси магния. Суммарные запасы глин составляют 15,7 млн. *т*.

Для этого же завода разведано Джелунское месторождение глин (в районе г. Свободного).

Активными добавками Амурская область недостаточно обеспечена, особенно в районе намечающегося строительства завода. Известные месторождения эффузивно-осадочного происхождения (Архаринское и Талданское) имеют невысокое качество сырья и изучены слабо. Большой интерес представляют туфы Малого Хингана. В пределах Амурской области они предварительно изучались у с. Куликова (Буреинский район), где выявлено весьма перспективное месторождение.

Чагоянское месторождение отдалено от железной дороги, поэтому долгие годы оно не было освоено. Согласно расчетам Гипроцемента оторванность от железной дороги удорожает строительство завода примерно на 30% и на столько же повышается себестоимость продукции.

Производство строительной извести в Хабаровском крае Амурской области также требует значительного расширения. В настоящее время здесь выжигается около 100 тыс. *т* извести. К 1970 г. производство ее предполагается увеличить примерно в 2,5 раза в связи с резким ростом потребности. Около половины продукции намечается расходовать для изготовления различных силикатных изделий, остальное — на общестроительные работы.

Действующие в настоящее время известковые заводы в большинстве своем мелкие и подлежат реконструкции или ликвидации.

В дальнейшем в Хабаровском крае намечается сконцентрировать производство извести на двух основных заводах за счет реконструкции и расширения (до 125 тыс. *т* в год) Лондоковского завода и строительства нового завода производительностью 130 тыс. *т* на базе Вяземского месторождения высококачественных известняков. Сырьем оба завода обеспечены: первый за счет Лондоковского месторождения (сопка «Третья»), второй за счет Вяземского месторождения, на котором в настоящее время успешно заканчиваются разведочные работы.

В Амурской области намечается сконцентрировать производство извести на базе Диканского и Чагоянского месторождений известняков.

Производство магнезиальных вяжущих на Дальнем Востоке пока не организовано, хотя в пределах Малого Хингана разведан целый ряд ме-

сторождений магнезитов и доломитов. С 1975 г. в Хабаровском крае намечается начать производство различных изделий на основе магнезиального вяжущего в объеме 100 тыс. $м^3$ в год.

Таким образом, Хабаровский край и Амурская область располагают богатой сырьевой базой для развития различных отраслей промышленности вяжущих материалов в объемах, полностью удовлетворяющих внутренние потребности и, при необходимости, потребности некоторых соседних районов.

Дальнейшее направление поисково-разведочных работ должно идти по пути расширения ассортимента минерального сырья и дальнейшего прироста его запасов.

К. В. ВАСИЛЬЕВА, Л. П. ДЕНИСОВА
(ИФХИМС СО АН СССР, г. Новосибирск)

К ВОПРОСУ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА БЕЛОГО ЦЕМЕНТА В СИБИРИ

Осуществление грандиозной программы строительства, предусмотренное Программой КПСС, базируется на дальнейшем развитии промышленности сборных железобетонных конструкций и изделий. Темпы развития строительной индустрии характеризуются тем, что производство цемента в стране за 1957—1961 гг. выросло в 2 раза, а производство сборного железобетона в 4,3 раза. Не менее 60% жилых и гражданских зданий в ближайшие годы будет строиться путем монтажа панелей и крупных блоков. Однако стоимость отделочных работ и затраты труда на них все еще составляют 9—15% от общей стоимости строительства.

Индустриализация, а следовательно, и удешевление отделочных работ в сборном домостроении полнее осуществима в том случае, когда отделочные материалы по своей природе и техническим свойствам ближе к конструктивному бетону; это дает возможность использовать однотипные технологические процессы и оборудование и получать более долговечные конструкции. Наиболее эффективными в этом отношении отделочными материалами являются белый и цветные портланд-цементы. Представляя собой разновидность обычного портланд-цемента, они совмещают высокую степень белизны, возможность разнообразной окраски в чистые тона и высокую прочность.

В решениях ЦК КПСС и Совета Министров СССР предусмотрено значительное увеличение производства белого и цветных цементов [1].

Однако производство белых и цветных цементов сосредоточено в европейской части Советского Союза, на Таузском и Щуровском заводах. Неудачное географическое размещение заводов белого и цветных цементов приводит к экономически нерациональным перевозкам этих цементов из европейской части страны на Урал, в Сибирь и на Дальний Восток, между тем районы Сибири, Дальнего Востока, Урала и Казахстана располагают вполне достаточными для производства цемента запасами высококачественных глин и известняков. Например, в Новосибирской области находятся богатейшее Евсинское месторождение белых и пестроцветных тугоплавковых глин и крупное Искитимское месторождение известняков, которые могут быть использованы для производства белых и цветных цементов.

Правильное географическое размещение заводов белого и цветных портланд-цементов (в Московской области, УССР, Закавказье, Поволжье, на Урале, в Сибири, Казахской ССР) приблизит производство отделочных цементов к крупнейшим промышленным центрам, уменьшит радиус

их перевозок. Расширение ассортимента и снижение себестоимости отделочных цементов создаст реальные предпосылки для широкого использования их в строительстве.

Сырьем для производства белого портланд-цемента являются наиболее чистые разности карбонатных и песчано-глинистых пород, содержащие минимальное количество окислов железа, марганца, титана и других окрашивающих окислов.

Темно-серый цвет обычного портланд-цемента обусловливается, как известно, содержанием в нем окрашивающих окислов и в первую очередь окиси железа, количество которой достигает 3,5—5,5%.

В лучших образцах белого портланд-цемента содержание окиси железа не превышает 0,25—0,35%; окиси марганца — 0,005—0,015% [1].

Изучение фондовых материалов и опубликованных данных по месторождениям маложелезистого карбонатного и песчано-глинистого цементного сырья [2, 3] показывает, что на Чернореченском, Яшкинском, Кузнецком, Тимлюйском (Сибирь), Невьянском, Нижне-Тагильском, Магнитогорском, Стерлитамакском (Урал) и Карагандинском (Казахстан) заводах можно организовать производство белых и цветных портланд-цементов.

Таблица 1

Химический состав известняков, перерабатываемых заводами Сибири, Урала и Казахстана

Заводы	Содержание, %							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	п. п. п.	Прочие
Чернореченский	2,20	0,74	0,38	53,70	0,71	0,20	41,90	0,17
Яшкинский	0,18	0,76	0,30	54,90	0,22	0,25	43,25	0,44
Кузнецкий	0,48	0,80	0,30	53,60	0,69	0,30	42,60	0,23
Тимлюйский	6,65	1,44	0,95	49,60	2,34	0,19	39,60	0,23
Невьянский	2,84	1,12	0,81	53,16	0,57	0,28	41,22	—
Нижне-Тагильский	4,71	1,82	0,76	50,71	1,12	0,77	39,94	0,17
Магнитогорский	3,61	0,99	0,88	51,75	0,71	1,15	40,87	0,07
Стерлитамакский	1,15	0,54	0,51	53,50	1,71	0,23	42,36	—
Карагандинский	2,24	0,80	0,73	53,05	0,92	0,54	41,72	—

Сырьем могут служить известняки (табл. 1), на которых работают цементные заводы, и глины (табл. 2): для Чернореченского завода — Евсинское месторождение, Яшкинского — Некрасовское или Вороновское, Кузнецкого — Филипповское, Тимлюйского — Краваль-Балайское, Невьянского и Нижне-Тагильского — Троицко-Байновское, Магнитогорского — Еленинское, Стерлитамакского — Тавтимановское, Карагандинского — Белое Глинище.

Для перечисленных заводов была рассчитана себестоимость производства 1 *т* белого портланд-цемента в зависимости от производительности завода (табл. 3), определены расстояния от заводов-поставщиков до областей-потребителей (табл. 4), определена себестоимость перевозок 1 *т* цемента (табл. 5), определена потребность в белом портланд-цементе на 1970 г. (табл. 6) и решена задача по определению оптимального варианта производства белого портланд-цемента и рациональной схемы его перевозок.

Экономическая постановка задачи заключалась в следующем: отобрать такие заводы и варианты, которые позволяют удовлетворить задан-

ную потребность в белом портланд-цементе с минимальными совокупными затратами. Критерий оптимальности — совокупные затраты — складывался из себестоимости производства белых портланд-цементов, капитальных вложений и транспортных затрат. Коэффициент эффективности капитальных вложений был принят на уровне среднеотраслевого — 0,17, что соответствует сроку окупаемости примерно в 6 лет.

Таблица 2

Химический состав глин

Месторождения	Запасы, тыс. т	Среднее содержание, %									
		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	п. п. п $+H_2O$
Евсинское	A_2—676 B —358	71,92	0,40	19,13	0,35	0,38	1,00	0,36	1,70	—	4,76
Некрасовское	343	72,53	1,74	18,63	0,30	0,44	0,16	—	—	—	6,20
Вороновское	9300	76,16	16,53		0,92	0,30	1,41	—	—	—	4,69
Филипповское	не уст.	69,66	18,71		0,98	0,61	0,16	4,34		0,30	5,30
Краваль-Балайское	1800	53,35	34,14		0,64	0,46	0,29	—	—	0,13	10,99
Троицко-Байновское	130335	70,15	20,99		0,96	0,34	0,37	—	—	0,31	6,88
Еленинское	4049	65,51	24,57		0,75	0,79	0,25	—	—	—	8,09
Тавтимановское	453	73,90	17,72		0,74	0,86	0,23	—	—	—	6,55
Белое Глинище	150000	73,34	18,81		0,80	0,35	0,29	1,71		0,37	4,30

Предложенные варианты представляли определенную свободу выбора; выбрать оптимальный вариант путем простого перебора и сравнения всех допустимых вариантов невозможно ввиду их многочисленности. Поэтому при обычной методике ограничиваются в лучшем случае сравнением нескольких вариантов, выбирают лучший из сравниваемых, который, однако, не является действительно оптимальным вариантом.

Таблица 3

Производительность заводов Сибири, Урала и Казахстана и себестоимость белого портланд-цемента на них

Заводы	Варианты	Производительность, тыс. т в год	Себестоимость, руб.-коп
Черногореченский	I	116,0	19 01
	II	96,7	19 85
Яшкинский	I	116,0	20 91
	II	66,9	23 06
Кузнецкий	I	116,0	19 96
	II	81,4	21 42
Тимлюйский	I	116,0	24 43
	II	59,6	27 12
Нижне-Тагильский	I	116,0	19 85
	II	70,1	21 94
Невьянский	I	116,0	18 34
	II	86,0	19 61
Магнитогорский	I	116,0	18 77
	II	136,2	18 40
Стерлитамакский	I	116,0	24 35
	II	69,3	26 49
Карагандинский	I	116,0	21 27
	II	124,1	21 10

Поэтому для определения оптимального варианта следует применять точные математические методы, а для проведения расчетов использовать электронно-вычислительные машины.

Чтобы использовать в решении задачи математический аппарат, необходимо вначале построить ее экономико-математическую модель, представив условия задачи в формализованном виде — в виде определенных уравнений и неравенств.

Экономико-математическая модель рассматриваемой задачи состояла в следующем. Обозначим количество цемента, поставляемого по i позиции j потребителю (позиции) через x_{ij}. Тогда Σx_{ij} должна быть либо равна объему производства данного вида цемента (a_i), либо равна 0 (последнее означает, что этот вариант не попадает в ре-

шение). При этом $\sum_i x_{ij} = b_j$ (количеству потребления по каждой позиции). Кроме того, наложены ограничения вида:

$$\text{если } \sum_j x_{i_k j} = a_{i_k}, \quad \text{то } \sum_j x_{i_{k+1} j} = a_{i_{k+1}},$$

$$\sum_j x_{i_{k+r} j} = a_{i_{k+r}}$$

и т. д., где и т. д. указывает на то, что эти позиции являются неразрывными частями данного варианта и вместе с тем

$$\sum_j x_{i_e j} = 0,$$

$$\sum_j x_{i_{e+s} j} = 0,$$

$$\sum_j x_{i_m j} = 0,$$

$$\sum_j x_{i_{m+s} j} = 0,$$

где e, $e+s$ и т. д. есть указатели других вариантов у данного завода (иными словами, поставлено условие использования только одного из возможных вариантов развития завода).

При всех этих ограничениях сумма затрат $\sum_i \sum_j c_{ij} x_{ij} = \min$, где c_{ij} — показатель затрат франко-потребитель на 1 $т$ цемента, поставляемого из i позиции к j потребителю.

Итак, в ходе решения задачи требуется найти значения x_{ij} при условиях, приведенных выше.

Поставленная задача на размещение относится к числу задач так называемого целочисленного программирования сложного вида. Особая сложность ее состоит в том, что область множества решений не является выпуклой и поэтому здесь, в отличие от задач линейного и выпуклого программирования, локальный минимум не совпадает с абсолютным. Если к тому же учесть, что число таких локальных минимумов в задаче данного вида оказывается весьма значительным, то станет понятной чрезвычайная трудность нахождения абсолютного минимума. Поэтому до сих пор не существует точных численных методов для решения подобного класса задач. Приближенные методы, реализуемые на ЭВМ, малоэффективны и позволяют практически решать лишь задачи с небольшими матрицами.

В лаборатории экономико-математических исследований разработана специальная методика для приближенного решения этого класса задач с помощью модифицированного дельта-метода. Решение проводится в два этапа: первый этап — решение с помощью ЭВМ открытой транспортной задачи вида: найти $x_{ij} \geqslant 0$ при условиях: а) $\sum_j x_{ij} = a_i$; б) $\sum_i x_{ij} = b_j$ и в) $\sum\sum_{i\,j} c_{ij} x_{ij} = \min$, на этом этапе, как правило, не выполняется условие целочисленности, что $\sum_j x_{ij} = a_i$, либо $= 0$, и следующие за ним ограничения; второй этап — доводка решения на условия целочисленности. Эта доводка осуществляется вручную с использованием показателей прироста затрат при переходе от лучшего варианта (по

Расстояние перевозок белого

Заводы-поставщики	Районы									
	Омская обл.	Новосибирская обл.	Томская обл.	Кемеровская обл.	Алтайский край	Красноярск. край	Иркутская обл.	Тувинская АССР	Бурятская АССР	Якутская АССР
Чернореченский	676	100	364	353	170	819	1905	1829	2370	4119
Яшкинский	817	202	107	190	427	562	1648	1571	2113	3862
Кузнецкий	1063	432	540	319	312	995	2081	2005	2546	4295
Тимлюйский	2825	2210	2059	2193	2435	1446	360	—	1052	2950
Магнитогорский	1125	1701	1765	1954	1971	2420	3506	—	3971	—
Нижне-Тагильский . . .	1030	1606	1870	1859	1876	2325	3411	—	3876	—
Невьянский	970	1546	1810	1799	1816	2265	3351	—	3816	—
Стерлитамакский	1328	1904	2168	2157	2174	2623	3709	—	4174	—
Карагандинский	931	1350	1614	1603	1125	2069	3155	—	3620	—

Себестоимость перевозок 1 *т* белого портланд-цемента в районах

Заводы-поставщики	Районы									
	Омская обл.	Новосибирская обл.	Томская обл.	Кемеровская обл.	Алтайский край	Красноярский край	Иркутская обл.	Тувинская АССР	Бурятская АССР	Якутская АССР
Чернореченский	0—97	0—17	0—48	0—56	0—31	1—20	2—49	6—25	3—17	17—70
Яшкинский	1—16	0—31	0—23	0—28	0—62	0—78	2—07	5—83	2—75	17—28
Кузнецкий	1—73	0—93	0—92	0—52	0—56	1—47	2—76	6—52	3—44	17—97
Тимлюйский	3—70	2—84	2—63	2—82	3—26	1—75	0—52	—	0—16	14—75
Магнитогорский	1—49	2—02	2—31	2—62	2—66	3—19	5—22	—	—	—
Нижне-Тагильский . . .	1—14	2—05	2—45	2—42	2—46	3—01	4—93	—	—	—
Невьянский	1—47	2—04	2—34	2—92	2—37	2—94	4—95	—	—	—
Стерлитамакский	1—95	2—52	3—17	3—14	3—19	3—63	5—44	—	—	—
Карагандинский	1—39	1—99	2—10	2—05	1—49	2—74	4,65	—	—	—

столбцу) к другим вариантам (эти показатели называются дельтами). Вычислительный процесс заключается в перераспределении поставок в направлении учета условий задачи по правилу наименьшего прироста затрат (наименьших дельт). Решение считается найденным тогда, когда все условия задачи будут учтены.

Этот метод, как любой из существующих для данной задачи, не гарантирует строго оптимума, но дает достаточно близкое к нему приближение.

В результате решения этой задачи были определены заводы и варианты для производства белого цемента. Кроме того, составлена оптимальная схема поставок продукции (табл. 7).

В оптимальный план (табл. 8) были включены все 9 заводов, на которых предполагалось развивать производство белого цемента, причем 8 из них вошли в план с максимально возможными на них объемами производства и только на Стерлитамакском заводе целесообразно производить белый цемент в меньшем объеме, чем это было предложено, так как этот завод имеет худшие экономические показатели и неудобно расположен по отношению к потребителям.

Таблица 4

портланд-цемента

потребления												
Читинская обл.	Амурская обл.	Хабаровский край	Приморский край	Магаданская обл.	Камчатская обл.	Сахалинская обл.	Челябинская обл.	Свердловская обл.	Башкирская АССР	Оренбургская обл.	Пермская обл.	Казахская ССР
2924	4704	5252	6009	—	—	—	1464	1538	1998	2626	1998	1654
2667	4447	4995	5752	—	—	—	1566	1640	2100	2728	2100	1908
3100	4880	5428	6185	—	—	—	1846	1920	2380	3008	2380	1905
659	2439	2987	3744	—	—	—	3574	3648	4108	4736	4108	3465
4525	6305	6853	7610	—	—	—	380	240	380	820	600	2105
4430	6210	6758	7515	—	—	—	368	160	748	1248	320	2448
3470	6150	6698	7455	—	—	—	328	100	620	1188	380	2425
4728	6508	7056	7813	—	—	—	540	768	180	1400	1128	2430
4174	5954	6502	7259	—	—	—	1178	1253	1628	1010	1613	637

Таблица 5

Урала, Сибири, Дальнего Востока и Казахстана

потребления												
Читинская обл.	Амурская обл.	Хабаровский край	Приморский край	Магаданская обл.	Камчатская обл.	Сахалинская обл.	Челябинская обл.	Свердловская обл.	Башкирская АССР	Оренбургская обл.	Пермская обл.	Казахская ССР
4—06	7—42	8—16	9—81	—	—	—	2—00	2—15	2—72	2—72	2—72	2—16
3—64	7—71	8—44	10—09	—	—	—	1—96	2—14	2—78	3—93	2—78	2—58
4—33	7—69	8—43	9—26	—	—	—	2—40	2—54	3—18	4—71	3—18	2—51
1—05	4—42	5—29	7—11	—	—	—	5—42	5—64	6—15	7—41	6—15	5—00
—	—	—	—	—	—	—	0—53	0—38	0—53	1—20	1—04	2—89
—	—	—	—	—	—	—	0—48	0—30	1—06	1—54	0—40	3—64
—	—	—	—	—	—	—	0—42	0—17	1—08	1—70	0—53	3—23
—	—	—	—	—	—	—	0—92	1—10	0—33	2—37	1—50	3—35
—	—	—	—	—	—	—	1—65	1—56	2—12	2—08	2—10	1—24

Таблица 6

Потребность в белом цементе на 1970 г.

Районы	Потребность, тыс. т	Районы	Потребность, тыс. т
Омская область	40,0	Приморский край	47,3
Новосибирская область	68,6	Магаданская область	10,4
Томская область	29,4	Камчатская область	11,2
Кемеровская область	107,2	Сахалинская область	22,0
Алтайский край	50,6	Свердловская область	92,5
Красноярский край	96,6	Пермская область	29,4
Иркутская область	92,5	Челябинская область	40,0
Тувинская АССР	4,1	Оренбургская область	29,4
Бурятская АССР	17,4	Башкирская АССР	40,0
Якутская АССР	9,4	Казахская ССР	107,5
Читинская область	17,4		
Амурская область	13,4		
Хабаровский край	33,4	Итого	1010,0

Оптимальная схема

Заводы-поставщики	Вариант	Объем произв., тыс. т	Районы: Омская обл.	Новосибирская обл.	Томская обл.	Кемеровская обл.	Алтайский край	Красноярский край	Иркутская обл.	Бурятская АССР	Якутская АССР
			Суммарная								
			40,0	68,6	29,4	107,2	50,6	96,6	92,5	17,4	9,4
Чернореченский	I	116,0	—	—	—	—	20,2	—	73,1	—	—
Яшкинский	I	116,0	—	—	—	—	—	96,6	19,4	—	—
Кузнецкий	I	116,0	—	—	—	68,7	—	—	—	—	—
Тимлюйский	I	116,0	—	—	—	—	—	—	—	17,4	9,4
Нижне-Тагильский . . .	I	116,0	40,0	—	—	32,8	13,8	—	—	—	—
Невьянский	I	116,0	—	—	—	5,7	—	—	—	—	—
Магнитогорский	II	136,2	—	55,2	29,4	—	—	—	—	—	—
Стерлитамакский . . .	II	69,3	—	13,4	—	—	—	—	—	—	—
Карагандинский	II	124,1	—	—	—	—	16,6	—	—	—	—

Таблица 8

Средние экономические показатели по девяти заводам

Виды затрат	На весь выпуск, руб.	На единицу объема
Себестоимость производства . .	21 170,43	20 р. 97 коп.
Капитальные вложения	7 870,60	20 97
Приведенные затраты (0,17) . .	22 508,34	22 29
Транспортные затраты	2 687,85	2 66
Совокупные затраты	25 196,19	24 95

Одновременно с оптимальным планом была получена система экономико-математических оценок, которые численно характеризуют экономическую эффективность потребителей и поставщиков. В этих оценках учтены не только непосредственные затраты, но и соответствие рассмотренных выше ограничений всем условиям задачи.

Наиболее эффективным заводом с точки зрения производственных затрат, местоположения (транспортный фактор) и качества белого цемента оказался Чернореченский завод, близок к нему по эффективности Магнитогорский завод. В пределах границ устойчивости оценок, экономия, которая может быть получена (уменьшение совокупных затрат) при расширении на 1 *т* Чернореченского завода, составит 9 руб. 41 коп., Магнитогорского — 7 руб. 89 коп. Худшим заводом оказался Стерлитамакский, его оценка равна нулю. Произошло это потому, что потребность в цементе Башкирской АССР невелика, а все близлежащие потребители могут получать белый цемент с Уральских заводов (Нижне-Тагильский, Невьянский, Магнитогорский), где меньше производственные затраты.

Наиболее выгодным потребителем оказалась Пермская область, ее минимальная оценка — 7 руб. 19 коп., это значит, что при увеличении потребности здесь дополнительный прирост затрат составит 7 руб. 19 коп. на тонну (в пределах границ устройчивости оценок).

Таблица 7

поставок продукции

потребления														
Читинская обл.	Амурская обл.	Хабаровский край	Приморский край	Магаданская обл.	Камчатская обл.	Сахалинская обл.	Свердловская обл.	Пермская обл.	Челябинская обл.	Оренбургская обл.	Башкирская АССР	Казахская ССР	Тувинская АССР	Фиктивный потребитель
потребность														
17,4	13,4	33,6	47,3	10,4	11,2	22,0	92,5	29,4	40,0	29,4	40,0	107,5	4,1	15,9
—	13,4	5,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,1	—
—	—	—	47,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17,4	—	28,2	—	10,4	11,2	22,0	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	29,4	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	92,5	—	17,8	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	22,2	29,4	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40,0	—	—	15,9
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	107,5	—	—

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Череповский, О. К. Алешина. Производство белого и цветного портланд-цемента. М., Стройиздат, 1964.
2. А. Д. Федосеев, Ф. А. Зенькович. Глины СССР, ч. II. Месторождения. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1937.
3. А. М. Бакелов, Ф. С. Гросберг, В. Г. Дубравина и др. Технико-экономические показатели работы цементной промышленности. НИИЦемент, М., Госстройиздат, 1957

М. Д. ЗЕЙГЕР, Б. Б. РОЗИН, М. Е. ЗАГОРСКИХ
(СибНИИЦемент, г. Красноярск, ЛЭМИ, г. Новосибирск)

К ВОПРОСУ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ И ЭВМ ПРИ АНАЛИЗЕ И ПЛАНИРОВАНИИ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЦЕМЕНТНЫХ ЗАВОДОВ

Принятые сентябрьским Пленумом ЦК КПСС 1965 г. постановления об улучшении управления промышленностью, совершенствовании планирования и усилении экономического стимулирования промышленного производства, предъявляют повышенные требования к научному уровню планирования.

В задачу совершенствования планирования входит разработка для предприятия устойчивого плана, составленного на базе научно обоснованных нормативов и технико-экономических расчетов.

Используемым в настоящее время методам разработки технико-экономических нормативов на цементных предприятиях (как и на предприятиях других отраслей промышленности) присущи серьезные недостатки. Главными из них являются ориентировка на отчетные показатели, использование громоздких методов прямого счета, волевое планирование.

Большую роль в совершенствовании методики анализа и планирования технико-экономических показателей может сыграть применение методов прикладной математики, в частности методов математической статистики.

Эти методы позволяют эффективно использовать непрерывно увеличивающийся на предприятиях объем текущей технико-экономической информации и рассматривать эту информацию как ранее поставленные технико-экономические эксперименты. В новых условиях большей самостоятельности предприятий особенно важно иметь инструмент, с помощью которого можно было бы в короткий срок оценить результаты хозяйственного маневра. Таким инструментом может быть статистическая модель связи использования ресурсов (основные и оборотные фонды, трудовые ресурсы и т. д.) с показателями деятельности предприятия.

В условиях новой системы управления промышленностью в отраслевом разрезе возможны две постановки задачи экономико-статистического анализа формирования показателей.

1. В целом для отрасли (министерство, главк). Сущность задачи сводится к количественной оценке причин изменчивости технико-экономических показателей отдельных предприятий. Задача эта статическая и решается в пространственном аспекте за какой-то фиксированный период времени. Одним из результатов решения задач такого типа может быть установление некоторых экономических констант (соотношение нормативов, коэффициенты, характеризующие различие объективных условий работы предприятий и т. д.) для использования их в анализе и планировании отрасли.

2. Для каждого отдельного предприятия. Здесь объектом исследования является динамика изменения показателей работы данного предприятия и факторов, их определяющих. Задача исследования заключается в выявлении управляющих факторов, количественной оценке их влияния, разработке динамических констант и выявлении устойчивых закономерностей для использования при принятии плановых решений. Говоря иначе, здесь изучается история экономического развития предприятия с целью выявления характерных его закономерностей и использования их для прогноза результатов деятельности завода в будущем.

Нами была сделана попытка постановки обоих типов задач на материалах заводов цементной промышленности.

Первая задача ставилась на материалах практически всех цементных заводов Союза. Источником информации послужили данные НИИЦемента за 1960—1962 гг. Модели строились для трех показателей — объем производства, производительность труда и себестоимость тонны цемента в целом и по статьям калькуляции. В качестве измерителей отдельных показателей использовались: для объема производства — физические и условные тонны; для производительности труда — выработка цемента в физических тоннах на 1 рабочего; для себестоимости — затраты в рублях на 1 физическую тонну цемента и по переделам. В ходе множественного корреляционного анализа исследовались следующие группы факторов: 1) объем, структура и время функционирования основных фондов; 2) степень использования основных фондов; 3) трудовые показатели.

В каждой группе факторов в ходе исследования рассматривалось несколько измерителей, для выбора и включения в модель наиболее эффективных.

В первую очередь в ходе исследования была проверена временная устойчивость статистических закономерностей. Это имеет принципиальное значение, поскольку отсутствие временной устойчивости лишает возможности использовать модели такого типа в проектно-плановой работе. Техника проверки заключалась в построении уравнений с одинаковым набором факторов за несколько лет и затем матрица коэффициентов регрессии проверялась на существенность различия. Эти сопоставления позволили сделать вывод о сравнительной стабильности закономерностей, следовательно, установлена возможность применения пространственных (отраслевых) статистических моделей не только в анализе, но и в плановой работе.

Проведенное на ЭВМ большое число расчетов показало, что круг отобранных факторов достаточно полно определяет изменчивость изучаемых показателей. Так, величина совокупного коэффициента корреляции при изучении показателей производительности труда составила от 0,770 до 0,920 в зависимости от числа и набора аргументов, включенных в модель.

Совокупный коэффициент корреляции в моделях себестоимости колебался от 0,870 до 0,818.

Были опробованы модели с различным набором факторов с целью отбора факторов, несущих наибольшую информацию. Всего по каждому показателю было опробовано около 8—10 наборов факторов из числа выделенных. Анализ показал, что число факторов, включенных в модель, может быть значительно сокращено без существенного ущерба для точности решения.

При построении уравнений различались 2 группы факторов-аргументов: первичные (объем основных фондов, численность работающих и т. д.) и производные (фондовооруженность, фондоемкость, фондоотдача и т. д.).

В результате исследований пришли к выводу, что для практического использования наиболее важны уравнения, включающие первичные факторы производства. Это связано с тем, что коэффициенты уравнений имеют ясное экономическое содержание, а сами факторы являются управляющими. Смешение в одном уравнении обеих групп факторов нецелесообразно из-за дублирования, не явного включения элемента функции в число аргументов.

Принятая для анализа группа факторов располагается в порядке степени влияния их на производительность труда: наиболее сильное влияние оказывает степень использования фондов, затем стоимость основных фондов и, наконец, качество продукции. В качестве примера приведем уравнение множественной регрессии, в которой производительность представлена как функция от степени использования основных фондов (часовая производительность печей, *т/час* — x_1, коэффициент использования календарного времени работы мельниц в % — x_2) стоимость основных фондов в тыс. руб.— x_3 и качество продукции (ввод добавок в % — x_4, тонкость помола — на сите в % — x_5).

В стандартизованном масштабе:

$$P = 0{,}4082t_1 + 0{,}4735t_2 + 0{,}2375t_3 - 0{,}1492t_4 - 0{,}2302t_5;$$

в натуральном масштабе:

$$P = -0{,}000699 + 18{,}3159x_1 + 15{,}5588x_2 + 0{,}0067x_3 - \frac{902{,}5822}{x_4} - 4{,}7873x_5.$$

При построении уравнений связи себестоимости с факторами производства наиболее целесообразным оказалось использование показателя обратной себестоимости, т. е. количество тонн цемента на 1 руб. затрат. Это позволило учесть нелинейность связей себестоимости с факторами, влияющими на ее изменение в пространстве.

В табл. 1 приведены значения R^2 в зависимости от числа факторов и состава моделей себестоимости.

Таблица 1

Варианты	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Число факторов аргументов	8	7	7	6	6	5	4	3	2
R^2	0,74	0,71	0,68	0,68	0,54	0,67	0,67	0,67	0,69

Из таблицы видно, что можно без ущерба для точности строить уравнения с малым числом аргументов, несущих в себе достаточно полную информацию (варианты 8, 9).

При анализе уравнений себестоимости выявилось, что наибольшее влияние на изменение себестоимости 1 *т* оказывает показатель «основные фонды на 1 *т*» — x_1. Далее идут производительность труда и объем производства — x_2, процент ввода добавок — x_3, средняя марка цемента — x_4. В качестве примера приводим трехфакторное уравнение.

В стандартизованном масштабе:

$$C = 0{,}5970t_1 + 0{,}3372t_2 - 0{,}0895t_3;$$

в натуральном масштабе:

$$\frac{1}{C_н} = \frac{0{,}917}{x_1} + 0{,}0000254x_2 - \frac{0{,}0538}{x_3} + 0{,}0520.$$

Настоящая работа в отраслевом плане проводилась в опытном порядке, полученные результаты дают возможность оценить правильность выбранного направления в исследовании и при его дальнейшей доработке применить результаты для практического использования в экономическом анализе отраслевых показателей.

Вторая задача решается по материалам, собранным непосредственно на заводах Сибири и Дальнего Востока. Источником информации послужили документы бухгалтерской и статистической отчетности за период с января 1960 по март 1965 г. Основной предпосылкой выбора именно этого периода явилась переоценка основных фондов, проведенная по состоянию на 1 января 1960 г. Исследуемый круг показателей разделен на те же группы, что и описанные выше при отраслевой постановке задачи.

Модели строились по трем показателям: объему производства, производительности труда и себестоимости 1 *т* цемента.

В отличие от отраслевой задачи в данной постановке в качестве объекта наблюдения выступает не отрасль, а каждый отдельно взятый завод. Единицей наблюдения является месяц (всего 63 наблюдения по каждому предприятию).

Поскольку исследованию подлежит динамический процесс, главной задачей должно быть изучение изменений условий производства во времени (в динамике).

Однако, учитывая, что в настоящий момент методика динамического подхода в подобных задачах недостаточно разработана, было решено опробовать несколько путей решения этого вопроса.

1. Статический подход — изучение связей показателей и факторов за один и тот же месяц, т. е., когда показатель данного месяца корреспондирует с остальными факторами того же месяца.

2. Динамический подход. Этот путь является развитием 1-го и заключается в том, что показатели определенного месяца корреспондируют не только с факторами того же месяца, но и с периодом их последействия. Например, ввод в действие основных фондов сказывается не только в период пуска, но и в последующие месяцы, причем их влияние в различные периоды неодинаково. При динамическом подходе и определяется период их действия.

Поскольку диапазон изменчивости некоторых исследуемых факторов из месяца в месяц невелик, решено изучить корреляционную связь отклонений показателей последующего месяца от предыдущего. Это позволяет определить, какие из показателей больше подвержены влиянию фактора времени.

Кроме того, целесообразно построить множественные корреляционные уравнения связи относительных изменений факторов-аргументов с относительными изменениями факторов-функций. При этом показатель каждого месяца вычисляется в процентах к базисному (январь 1960 г.) месяцу.

Динамический подход к решению задачи по зоне Сибири и Дальнего Востока находится пока еще в стадии разработки.

Статический подход разработан более полно, и уже сейчас получены некоторые обнадеживающие результаты.

Профессиональный анализ позволил выделить 24 показателя, из которых в дальнейшем строились модели. Построение этих моделей для каждого завода является одним из конечных этапов настоящей работы в статическом аспекте.

На 1-м этапе были вычислены парные коэффициенты корреляции. Их число составило 276 (C^2_{24}) по каждому заводу в отдельности. Вели-

чина парного коэффициента дает количественную оценку каждой пары связей, указывает направление этой связи, хотя и не является абсолютным ее измерителем, поскольку содержит в себе «попутное» (неявное) влияние других показателей.

Сопоставление соответствующих (одноименных) парных коэффициентов по всем заводам дало возможность обнаружить устойчивость некоторых зависимостей по группам предприятий. Выявлена относительная устойчивость связей себестоимости с производительностью труда, объемом производства, средней маркой цемента, процентом ввода добавок, среднечасовой производительностью печи, текучестью, процентом освоения мощности (табл. 2).

Таблица 2

Заводы	Коэффициенты корреляции					
	производительность труда	объем производства	средняя марка	процент ввода добавок	часовая производительность печей	процент освоения мощности
Яшкинский	—0,57	—0,52	—0,65	0,59	—0,46	—0,31
Спасский	—0,53	—0,58	—0,62	0,49	—0,28	—0,73
Теплоозерский	—0,74	—0,74	—0,69	0,60	—0,57	—0,59
Кузнецкий	—0,59	—0,61	—0,29	0,34	—0,35	—0,42

Однако различия, имеющиеся в коэффициентах парных связей на приведенных заводах, и значительные расхождения этих же связей по другим предприятиям свидетельствуют о том, что цементные заводы в зоне Сибири и Дальнего Востока имеют специфические отличия.

Таблица 3

Заводы	Объем производства	Средняя марка	Численность п.п.п.	Часовая производительность печей	Процент освоения мощности
Яшкинский	0,96	0,89	—0,67	0,87	0,73
Красноярский	0,93	0,82	—0,61	0,61	0,68
Поронайский	0,95	0,64	—0,60	0,47	0,48
Спасский	0,96	0,52	—0,49	0,66	0,51
Теплоозерский	0,84	0,85	—0,73	0,70	0,50
Кузнецкий	0,95	0,52	—0,32	0,69	0,34

Относительная устойчивость парных коэффициентов в производительности труда проявляется на большинстве предприятий (табл. 3).

Примером различия во взаимосвязях одних и тех же показателей на разных заводах могут послужить, например, парный коэффициент связи средней зарплаты с объемом производства. На Красноярском заводе он равен 0,71, а на Поронайском — 0,10. Парная связь стоимости производственных фондов с объемом производства на Чернореченском 0,96, на Кузнецком — 0,52, а на Поронайском — 0,23. Таких примеров можно привести очень много.

Это не позволяет проводить совместный корреляционный анализ по заводам на основе помесячных данных. То есть модели, полученные на основе материалов одного завода, как правило, непригодны для использования их на другом. Поэтому модели строились нами для каждого

завода в отдельности. При этом различаются модели для анализа и для планирования. Первые строятся по более широкому кругу показателей. Вторые — на базе полной модели и постепенного исключения аргументов, оказывающих наименьшее влияние на функцию. Оценка каждого уравнения производится по совокупному коэффициенту корреляции (R), характеризующему «полноту» модели. Этот коэффициент показывает степень связи функции с аргументами, включенными в модель.

Таблица 4

Наименование показателей		Варианты уравнений				
		1	2	3	4	5
Объем условного цемента	x_3	—	0,9939	1,1063	0,9100	—
Средняя марка	x_4	—0,0483	—	—0,1099	—	0,0409
% ввода добавок	x_5	—0,5425	—	—0,0820	—	—0,5355
Численность персонала	x_6	—0,2597	—	—	—	—
Стоим. произв. фондов	x_9	—	—0,0595	—	—0,1808	—
Фондоемкость (фонды на 1 т)	x_{11}	—0,3659	—	—	—	—
Износ основных фондов	x_{12}	0,1617	0,0420	—	0,0255	0,1552
Часовая произв. печей	x_{13}	—	—	—0,0743	—0,0615	0,0828
КИ печей	x_{14}	—	—	—	—	—
Средн. зарплата	x_{16}	0,0951	—	—	—	—
Текучесть	x_{17}	—	—	—	—	—
Фондоотдача	x_{18}	—	—	—0,0678	—	—
Фондовооруженность	x_{19}	—	—	—	0,2645	0,2008
Уд. расход топлива	x_{20}	—	—0,0863	—	—	—
Уд. расход электроэнергии	x_{21}	—	0,0004	—	0,0645	—0,0235
Затраты на 1 т клинкера	x_{22}	—	0,0818	—	—	—
% освоения мощности	x_{23}	—	—	—	—	—

В качестве примера в табл. 4 приведены β-коэффициенты набора уравнений производительности труда по Спасскому заводу.

Для практических расчетов стандартизованное уравнение пересчитывают в натуральный масштаб. Вариант 5 в этом случае имеет вид:

$$\bar{x}_0 = 22{,}56 + 0{,}1532x_4 - 0{,}5692x_5 + 0{,}4634x_{12} + \\ + 0{,}1822x_{13} + 0{,}0004x_{19} - 0{,}0129x_{21}.$$

В заключение следует отметить, что данная работа имеет своей конечной целью выработку методики для анализа и планирования основных технико-экономических показателей в целом по отрасли цементной промышленности и для отдельных заводов, основанной на применении математической статистики.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ КЛИНКЕРНЫХ ЦЕМЕНТОВ

И. Ф. ПОНОМАРЕВ

(Новочеркасский политехнический институт)

ХАРАКТЕРИСТИКА ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА НА ОСНОВАНИИ ТЕОРИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

Более ста лет ведутся исследования технологии производства цемента, изучаются его свойства и условия применения. Обильный материал, накопившийся в литературе, явился основой для общепринятых характеристик цемента.

Для соединений, образующихся при обжиге цементного клинкера, даны химические формулы. Процессы образования этих соединений (клинкерных минералов) выражены химическими уравнениями.

Однако необходимо отметить, что в этих химических уравнениях указаны только исходные материалы и получаемые конечные соединения, они не выражают последовательного хода процесса обжига цементного клинкера. Такими уравнениями выражают химическую реакцию равновесных систем в газовой среде или в гомогенной жидкой фазе. Но обжиг цементного клинкера протекает в иных условиях. Химические реакции идут в твердой фазе сложной дисперсной неравновесной системы.

Для рассмотрения и обсуждения результатов экспериментальных работ и произведенных наблюдений необходимо ясное определение исследуемого явления и договоренность о характеристике результатов. Иначе неизбежно взаимное непонимание исследователей, рассматривающих одно и то же явление и невозможность в результате дискуссий найти понятное и приемлемое объяснение.

Цель данной работы — предложить силикатчикам рассматривать изучаемые процессы в более точной связи с тем, как они протекают в действительности, не абстрагируя их в слишком схематизированные уравнения химических реакций, которые характерны для выражения равновесных систем.

Всегда необходимо учитывать, что при обжиге цементного клинкера химические процессы протекают преимущественно в твердой фазе и образующийся клинкер представляет собою неравновесную систему.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТА

Сложные химические процессы, протекающие при обжиге цементного клинкера, можно разделить на первичные и вторичные.

Первичные процессы:

1) дегидратация глиняного компонента — около 650° С;
2) декарбонизация известняка — около 900° С;
3) разложение безводного каолина на кремнезем и глинозем — около 1100° С;
4) переход в жидкую фазу полевошпатной составной части — около 1150° С.

Вторичные процессы:

1) взаимодействие в твердой фазе извести, кремнезема, глинозема, окиси магния, окиси железа, щелочных окислов;
2) образование жидкой фазы при взаимодействии компонентов цементного клинкера выше 1250° С;
3) соединение жидких фаз: щелочной (полевошпатной) и алюмоферросиликатной, количество этой второй жидкой фазы увеличивается с повышением температуры обжига до 1450° С и достигает в различных по составу клинкерах 25—35%;
4) химические процессы, протекающие в твердых фазах клинкера в интервале температур 1250—1450° С с образованием соединений C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF;
5) взаимодействие между кристаллической частью клинкера и жидкой фазой; частичное растворение твердой фазы в жидкой фазе с непрерывным изменением состава последней;
6) процессы, протекающие при охлаждении клинкера в интервале температур 1450—1000° С;
7) влияние газовой среды на образование химических соединений при обжиге клинкера, а также на количество и состав жидкой фазы.

Сложнейший процесс образования цементного клинкера протекает во взаимодействии всех перечисленных стадий, которые невозможно охватить в одной работе. Поэтому темой каждого конкретного исследования является изучение лишь какой-то отдельной стадии, установление ее влияния на ход процесса в целом.

При обсуждении результатов исследования необходимо указать, к какой стадии процесса образования клинкера оно относится. Это значительно облегчит понимание и толкование полученных результатов. Схематизация выводов позволит создать стройную теорию формирования соединений цементного клинкера.

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Рассмотрение схематически изложенных в предыдущей части процессов усложняется тем, что химические реакции протекают в дисперсной системе. Сырьевая смесь состоит из зернышек известняка и глины размером 10—60 *мк*.

Химический процесс между зернами, которые состоят из CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, начинается на поверхности зерен и идет вглубь их. Процесс диффузии протекает в твердой фазе с образованием ряда химических соединений. Взаимную диффузию извести и кремнезема можно изобразить схематически (см. рисунок). В месте соприкосновения зерен образуются два молекулярных слоя однокальциевого силиката — 1-й и 2-й. В зерне кремнезема образуются при постепенном насыщении SiO_2 слои: 3-й — $CaO \cdot 2SiO_2$ и 5-й — $CaO \cdot 3SiO_2$. В зерне извести возникают одновременно слои с повышенным содержанием CaO: 4-й — $2CaO \cdot SiO_2$ и 6-й — $3CaO \cdot SiO_2$.

Процесс образования силикатов кальция идет путем последовательного образования соединений в твердой фазе. Диффузия извести в кремнезем протекает быстрее, чем диффузия кремнезема в известь.

Количество CaO в три раза больше количества SiO_2. Около каждого зерна SiO_2 располагаются 2 или 3 зерна CaO. В зоне обжига с температурой 1300—1450° С процесс диффузии в твердых зернах размером около 50 *мк* проходит в течение 20—30 *мин* с образованием $2CaO \cdot SiO_2$ и $3CaO \cdot SiO_2$.

Аналогичные процессы протекают при взаимодействии зерен CaO с зернами Al_2O_3 и Fe_2O_3, в результате чего образуются алюминаты и ферриты.

При температуре выше 1350° образуется жидкая фаза, в состав которой входят: SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO. Эта жидкая фаза соеди-

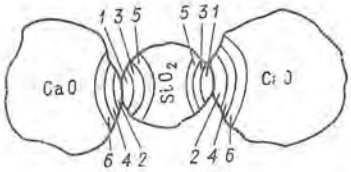


Схема взаимодействия твердых зерен CaO и SiO_2:
1 — $CaO \cdot SiO_2$; *2* — $CaO \cdot SiO_2$; *3* — $CaO \cdot 2SiO_2$; *4* — $2CaO \cdot SiO_2$; *5* — $5CaO \cdot 3SiO_2$; *6* — $3CaO \cdot SiO_2$.

няется с ранее образовавшейся полевошпатной жидкой фазой, содержащей щелочные окислы. В этой шестикомпонентной жидкой фазе равновесие не наступает. Она постоянно реагирует с зернами твердой фазы, вследствие чего жидкая фаза в клинкере не однородна.

ЗАВЕРШЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Первичные процессы дегидратации каолина, декарбонизация известняка и разложение каолина на составные окислы SiO_2 и Al_2O_3 можно считать завершенными. Этому способствует и то обстоятельство, что вода и углекислый газ уходят из сферы реакции.

При распаде каолина выше 1100° С группы зерен SiO_2 и Al_2O_3 имеют размер значительно меньший, чем зерна каолина, из которых они образовались. Это ускоряет образование силикатов и алюминатов кальция в зернах, которые имеют размер, выражаемый сотыми долями микрона.

Таким образом, эти завершенные процессы не оказывают влияния на характеристику клинкера.

ХАРАКТЕРИСТИКА НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ В ЦЕМЕНТНОМ КЛИНКЕРЕ

Во время конечной стадии формирования цементного клинкера при 1450° происходит взаимодействие между жидкой фазой, количество которой достигает иногда 35%, и твердыми фазами образовавшихся кристаллических соединений.

Проведено много исследований этого сложного процесса. Большую помощь в установлении связи между свойством получаемого цемента и строением клинкера оказывает изучение микроструктуры клинкера.

Например, при производстве тампонажного цемента на Стерлитамакском цементном заводе установлено, что для получения хорошего качества тампонажного цемента необходимо, чтобы кристаллы $3CaO \cdot SiO_2$ были неразвитыми или чтобы они с поверхности были разъедены жидкой фазой. По этому признаку определяют пригодность клинкера для получения тампонажного цемента.

Чем лучше образованы кристаллы клинкерных соединений, тем с меньшей скоростью схватывается твердеющий цемент. Можно сказать, что чем менее равновесна система соединений клинкера, тем быстрее протекают процессы гидратации цемента.

Потребуется еще много исследований и наблюдений, чтобы установить связь между степенью неравновесия сложной системы соединений и прочностными свойствами цемента.

Хорошо изучены кристаллические соединения клинкера и значительно слабее жидкая фаза, которая при охлаждении клинкера застывает в виде стекла.

Чтобы изучить состав жидкой фазы, который непрерывно меняется во время обжига, целесообразно провести центрифугирование при высоких температурах.

Использование новых моделей микроскопа для наблюдения за процессами при высоких температурах и киносъемки этих процессов дадут чрезвычайно интересный материал для точных определений процессов, протекающих в неравновесных системах.

Применение теории неравновесных систем внесет ясность в изучение сложных процессов при производстве цементного клинкера и, возможно, позволит корректировать существующую технологию.

Б. С. БОБРОВ, Ю. Е. ГОРБАТЫЙ,
А. А. КОНДРАШЕНКОВ, М. Б. ЭПЕЛЬБАУМ
(УралНИИСЖБК, г. Челябинск)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННЫХ ЦЕМЕНТОВ

УралНИИСтромпроектом (бывшим Уральским филиалом Академии строительства и архитектуры СССР) в 1958—1963 гг. разработана технология получения плавленого цементного клинкера путем обогащения расплавов доменного и феррохромового шлаков известью в дуговых электропечах [1—13].

Получение таких цементов методом плавления обусловливает необходимость рассмотрения с точки зрения физико-химии некоторых специфических для этой технологии вопросов, определяемых особенностями технологии плавления вообще, и плавления в дуговой электропечи, в частности. Главными из них, на наш взгляд, являются:

1) образование клинкерных минералов из расплава;
2) периклаз в плавленых клинкерах;
3) особенности гидратации плавленого цемента в связи с появлением неравновесных фаз $C_{12}A_7$ и стекла.

Исследование первого вопроса дает необходимые представления о фазовом составе плавленого клинкера, о его расчете и возможности управления фазовым составом. Решение второго вопроса позволяет определить ограничения сырья по химическому составу и оценить возможную сырьевую базу. Третий вопрос направлен на выяснение возможных отличий в процессах гидратации цемента, и, следовательно, в свойствах получаемого цемента. Кроме того, сумма данных, полученных при изучении этих вопросов, позволяет сформулировать основные технологические рекомендации.

По проблеме получения плавленых клинкеров имеется довольно обширная литература. Однако следует отметить, что приводимые в ней данные о свойствах плавленых цементов часто противоречивы. Последнее, по нашему мнению, вызвано именно недостаточным вниманием к изучению физико-химических процессов, происходящих при затвердевании расплава и при гидратации цементов из плавленых клинкеров.

ОБРАЗОВАНИЕ КЛИНКЕРНЫХ МИНЕРАЛОВ ИЗ РАСПЛАВА

Целью собственно плавки является получение гомогенного, достаточно подвижного для выпуска и дальнейшей обработки расплава, имеющего химический состав требуемого клинкера. Соответствующий клинкер получается при охлаждении этого расплава. Качество клинкера обусловлено химическим составом расплава, его гомогенностью и практически не за-

висит от примененных сырьевых материалов, их гранулометрии и т. д. Все эти факторы могут влиять лишь на ход плавки, время ее, расход электроэнергии, но абсолютно не влияют на фазовый состав клинкера.

Для случая получения клинкера из доменных и феррохромовых шлаков в условиях дуговой электропечи составы клинкеров близки к трехкомпонентным. Сумма $CaO + SiO_2 + Al_2O_3$ достигает, как правило, 95% и выше. Поэтому для рассмотрения процессов их кристаллизации может быть использована известная диаграмма состояния системы $CaO — SiO_2 — Al_2O_3$, изученная Ранкином и Шепердом [14, 15] и дополненная в последнее время Гаттом и Уэлшем [16].

В практических условиях равновесия, как правило, нет. Неравновесное протекание кристаллизации силикатных систем может выражаться в одновременной кристаллизации фаз, в появлении дополнительных кристаллических фаз, которых в случае равновесия быть не должно, а также в появлении стекловидной фазы [17—20].

Диаграмма состояния позволяет судить о возможных неравновесиях в данной системе. Так, в случае рассматриваемой системы в области портланд-цемента возможно неравновесие, обусловленное отсутствием реакций в инвариантных точках 1470 и 1455° С, а также застекловыванием части расплава. Анализ возможных случаев неравновесия в этой системе, проведенный в работах [4, 9, 19], позволил нам найти расчетные формулы для неравновесного коэффициента насыщения и для расчета потенциального фазового состава клинкера. При этом, с учетом изменения состава жидкой фазы при кристаллизации ее в точках 1455 или 1470° С пришлось выделить три области составов и для каждой из них дать свои формулы (табл. 1, 2).

Анализ путей кристаллизации трехкомпонентных клинкеров, а также данных табл. 1 и 2 показывает, что готовить шихту состава лежащего в третьей области расчета нецелесообразно, так как в качестве дополнительных фаз образуется не только $C_{12}A_7$, но и свободная CaO. В первых двух областях образуется дополнительно лишь $C_{12}A_7$. Низкоосновный алюминат образуется в результате самостоятельной кристаллизации состава инвариантной точки 1455°С. В составе клинкера благодаря отсутствию реакции расплава с C_3S остается повышенное содержание последнего. В случае застеклования состава при 1455° в клинкере также будет повышенное содержание C_3S.

В этом и заключается положительный эффект от неравновесия. Если его оценить по величине дополнительного к равновесному содержания C_3S, то для первой области расчета он выражается, как видно из [9], следующей формулой: $\Delta C_3S — 1{,}527\ AI_2O_3$. Для составов второй области расчета эффект неравновесия составит $\Delta C_3S = 6{,}878 \cdot SiO_2\ (1 — КН)$, т. е. более сложно зависит от химического состава клинкера.

Напомним, что в тройной системе $CaO — 2CaO \cdot SiO_2 — 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ неравновесие приводит, наоборот, к уменьшению содержания C_3S в портланд-цементных клинкерах, содержащих как Al_2O_3, так и Fe_2O_3, неравновесие также имеет место [19, 21]. Неравновесная кристаллизация портланд-цементных клинкеров ведет также к отклонениям фазового состава от равновесного, но эти отклонения менее значительны, чем в тройной системе. Тем не менее в работах, где необходимы более точные данные о фазовом составе клинкеров [22, 23], пользуются формулами Ли и Паркера, учитывающими неравновесие.

Экспериментальные исследования трехкомпонетных плавленых клинкеров, приготовленных из окислов Al_2O_3, SiO_2, CaO, а также на основе доменных и феррохромовых шлаков, подтвердили наличие неравно-

Таблица 1

Формулы для расчета коэффициента насыщения и минералогического состава плавленых трехкомпонентных клинкеров

Вариант расч.	Область на диаграмме	Фазов. состав продуктов неравновесной кристаллизации	Коэффициент насыщения (неравновесный)	Формулы для расчета минералогического состава
I	1455°	C_3S, C_2S, C_3A, $C_{12}A_7$	$K_1 = \frac{CaO - 1{,}275Al_2O_3}{2{,}8\,SiO_2}$	$C_3S = 3{,}8\ SiO_2(3K_1 - 2)$; $C_2S = 8{,}6\ SiO_2(1 - K_1)$; $C_3A = 1{,}293 \cdot Al_2O_3$; $C_{12}A_7 = 0{,}982Al_2O_3$
II	1455—1470°	C_3S, C_2S, C_3A, $C_{12}A_7$	$K_2 = 0{,}6033 + 0{,}396\frac{CaO - 1{,}65\,Al_2O_3}{2{,}8SiO_2}$	$C_3S = 3{,}8\ SiO_2(3K_2 - 2)$; $C_2S = 8{,}6\ SiO_2(1 - K_2)$; $C_3A = 218{,}7 - 8{,}32\ SiO_2 - 3{,}14\ Al_2O_3$; $C_{12}A_7 = 6{,}004 \cdot SiO_2 + 4{,}187\ Al_2O_3 - 158$
III	1470°	$CaO_{своб}$, C_3S, C_2S, C_3A, $C_{12}A_7$	$K_3 = 1 - 0{,}0662\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$C_3S = 3{,}8\ SiO_2(3K_3 - 2)$; $C_2S = 8{,}6\ SiO_2(1 - K_3)$; $C_3A = 1{,}623\ Al_2O_3$; $C_{12}A_7 = 0{,}743\ Al_2O_3$; $CaO_{своб} = CaO - 2{,}8 \cdot SiO_2 - 1{,}18 \cdot Al_2O_3$

Таблица 2

Расчетные формулы фазового состава трехкомпонентных клинкеров в случае стеклования

Вариант расчета	Область на диаграмме	Фазы	Формулы для расчета фазового состава
I	1455°	C_3S, C_2S, стекло	$q = \frac{Al_2O_{3_{кл}}}{Al_2O_{3_{ст}}} \cdot 100$; $C_3S = 11{,}65\,(CaO_{кл} - 65{,}1) - \frac{g}{100}(CaO_{ст} - 65{,}1)$; $C_2S = 100C_3S - g$
II	1455—1470°	C_3S, стекло	$g = \frac{Al_2O_{3_{кл}}}{Al_2O_{3_{ст}}} \cdot 100$; $C_3S = 100 - g$
III	1470°	C_3S, $CaO_{своб}$, стекло	$g = \frac{Al_2O_{3_{кл}}}{Al_2O_{3_{ст}}} \cdot 100$; $C_3S = 3{,}8\,(SiO_{2_{кл}} - \frac{g}{100}SiO_{2_{ст}})$; $CaO_{своб} = 100 - C_3S - g$

весной кристаллизации и применимость предложенных нами формул для расчета фазового состава. Неравновесие при кристаллизации трехкомпонентного клинкерного расплава было показано различными методами; в том числе методом дифференциального термического, петрографического и рентгеновского анализов [4, 5, 10—12]. Детальное изучение минерального состава и структуры подтвердило неравновесный ход кристаллизации: резорбция зерен алита наблюдается только в медленно охлажденных клинкерах, во всех исследованных клинкерах содержание алита превышало рассчитанное по равновесию, а содержание белита было ниже, в гранулированных клинкерах обнаруживается большое количество стекловидной фазы.

Таким образом, клинкерообразование из расплава характеризуется однопрпемной кристаллизацией, неравновесным затвердеванием расплава, выражающимся в образовании дополнительных фаз ($C_{12}A_7$, стекла) и соответственно в изменении соотношения традиционных минералов клинкера. Степень неравновесности в известной мере может регулироваться режимом охлаждения клинкерного расплава (грануляция, медленное охлаждение расплава в слитках) так, что продукт может оказаться целиком в кристаллическом состоянии или частично застеклованным.

Благодаря эффекту неравновесной кристаллизации расплавов трехкомпонентных клинкеров при одном и том же химическом составе, фазовый состав клинкера может быть значительно улучшен.

ПЕРИКЛАЗ В ПЛАВЛЕНЫХ КЛИНКЕРАХ

MgO является, после CaO, SiO_2, Al_2O_3, основным окислом, содержащимся в значительных количествах в шлаках, а следовательно, и в плавленом клинкере, получаемом на их основе. Известно, что содержание MgO в цементах из-за вредного его действия при гидратации в длительные сроки лимитируется ГОСТом. При кристаллизации жидкой фазы портланд-цемента образуется периклаз, он выкристаллизовывается последним в этой системе, в эвтектике [24].

Содержание MgO в шлаках может стать фактором, существенно ограничивающим сырьевую базу рассматриваемого способа производства цемента, в связи с чем вопрос этот заслуживает серьезного внимания.

Из сказанного выше о возможности стеклования части расплава при его грануляции следует сделать вывод, что MgO может оставаться в стекловидной фазе и не выделиться в виде периклаза. Эксперименты по анализу осадков борной вытяжки подтвердили, что вся окись магния действительно входит в состав стекла [11].

В дальнейшем следует уточнить предельное количество MgO, которое может связываться стекловидной фазой, строго определить продукты гидратации и изменение их состава при изменении в стекле содержания MgO.

Однако уже сейчас на основании опыта изучения свойств многочисленных плавленых цементов можно утверждать, что в случае грануляции содержание MgO 6—8% вполне безвредно для цемента. В работах Гипроцемента по энергоклинкеру (плавленому четырехкомпонентному клинкеру) указывается на возможность получения цементов хорошего качества даже с 12% MgO [25].

Возможность борьбы с вредным действием грануляции вытекает, во-первых, из физического состояния клинкера (расплав), во-вторых,— из особенностей собственно плавления в дуговой электропечи, где плавка проходит в восстановительных условиях. При горении дуги и частично

из-за осыпаемости электродов в расплав попадает некоторое количество графита. При температурах выше 1800° становится возможной реакция $MgO + C = Mg + CO$. В результате восстановления окиси магния образуется металлический магний, который при этих температурах испаряется и таким образом удаляется из ванны печи. Такое восстановление окиси магния при электропечном процессе, наблюдаемое в ферросплавном производстве [26], используется при получении чистого Mg [27].

Наблюдения за содержанием MgO в клинкерах и шихте показывают, что восстанавливается и испаряется от 40 до 60% MgO, имеющегося в шихте. Механизм удаления MgO из ванны печи подтвержден анализами пылеуноса из печи, а также опытами по дополнительному вводу в шихту восстановителей [7]. Введение в шихту коксика увеличивает степень удаления MgO. Следует только напомнить, что это увеличивает энергозатраты. Подсчеты показывают, что уменьшение в тонне клинкера содержания MgO на 1% требует (теоретически) 35 *квт·ч*.

Таким образом, электропечная технология плавления клинкера позволяет устранить вредное действие MgO на цемент, что в значительной мере уменьшает ограничения для сырья по содержанию MgO.

ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ ПЛАВЛЕНОГО КЛИНКЕРА

Эти особенности связаны с наличием в составе клинкера $C_{12}A_7$ и стекла. При гидратации $C_{12}A_7$ образуются гексагональные гидроалюминаты кальция и гидрат окиси алюминия. При изучении процесса гидратации методом контракции наблюдается сходство кривых контракции при гидратации чистых C_3A и $C_{12}A_7$. Однако влияние гипса на гидратацию $C_{12}A_7$ имеет другой характер *. При добавке гипса (в любом количестве) процесс гидратации сначала замедляется примерно на час, а затем идет в ускоренном режиме. Интересно, что интенсивность его после замедления тем выше, чем больше добавка гипса (рис. 1, *а*). Казалось бы при таком ходе гидратации можно опасаться, что станет невозможным регулирование сроков схватывания гипсом. Однако же в действительности этого не происходит, так как кинетика взаимодействия $C_{12}A_7$ с гипсом резко изменяется при добавлении извести. А в случае гидратации клинкера, т. е. смеси алюминатов и силикатов кальция, в результате гидролиза C_3S в раствор попадает $Ca(OH)_2$. Характер кривых контракции $C_{12}A_7$ с добавками гипса в присутствии $Ca(OH)_2$, которая вводилась в количествах, корректирующих $C_{12}A_7$ до C_3A, становится таким же, как и при гидратации C_3A с гипсом. Появляется возможность введением гипса задерживать гидратацию на необходимое время (рис. 1, *б*). В присутствии извести и гипса возникает следующая реакция: $12CaO \cdot 7Al_2O_3 + 9Ca(OH)_2 + 21(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 166H_2O = 7(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O)$.

Далее следует рассмотреть гидратацию состава инвариантной точки 1455° в виде застеклованного и закристаллизованного материала. При гидратации такого стекла при повышенных и нормальных температурах образуется гидрогранат [28]. Наши наблюдения также показали, что образуется гидрогранат, содержащий окислы почти в тех же молярных отношениях, как они были в стекле. В случае кристаллического материала того же состава точки 1455° С гидратация протекает совсем иначе. Сначала кристаллизуется гексагональный гидроалюминат кальция C_4AH_{13},

* См. ниже статью Б. С. Боброва, М. Б. Эпельбаума и Н. М. Погорелова «Влияние гипса на гидратацию клинкерных минералов и цементов в начальные сроки».

максимальное его количество наблюдается в суспензии примерно через 4 часа, затем оно начинает уменьшаться. В то же время возникают изотропные кристаллы, которые по данным рентгеновского анализа (период решетки 12,56A°) могут быть отнесены к C_3AH_6. βC_2S в этом случае гидратируется с образованием CSH (B). Указанные пути гидратации стекла и закристаллизованного материала точки 1455° были под-

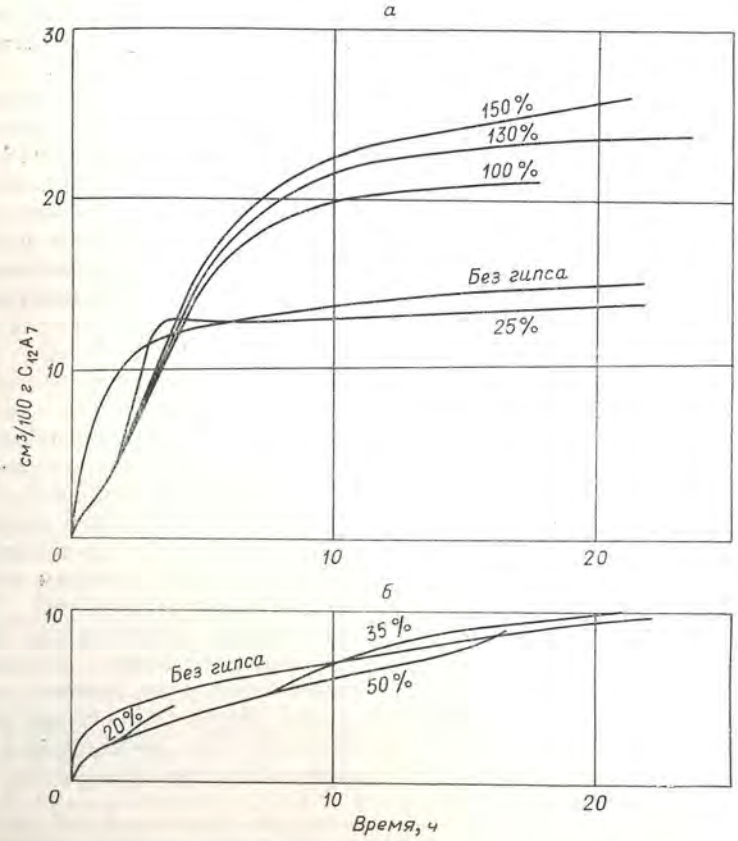


Рис. 1. Влияние гипса на кинетику гидратации $C_{12}A_7$:
а) чистый минерал, *б*) $C_{12}A_7$ с добавкой 48% $Ca(OH)_2$.

тверждены и сравнением данных химического анализа жидких фаз с диаграммой Анса и Эйка [29]. Однако все сказанное касается гидратации этих веществ без гипса.

Изменение кинетики гидратации в присутствии гипса можно проследить по кривым контракции. При гидратации стекла с гипсом происходит замедление гидратации, по храктеру подобное C_3A (рис. 2, *а*). Образуется при этом эттрингит и гидрогранат того же состава, что и при гидратации без гипса.

Закристаллизованный материал с гипсом гидратируется по типу $C_{12}A_7$ (рис. 2, *б*). Добавление в смесь $Ca(OH)_2$ переводит его в тип C_3A (рис. 2, *в*).

В целом плавленый клинкер гидратируется как смесь C_3S и материала состава точки 1455° в стекловидном или кристаллическом состоянии.

Из сказанного выше следует, что все составляющие плавленого клинкера гидравлически активны.

Механизм действия гипса на гидратацию клинкера различен в зависимости от формы существования его алюминатной части. В случае стекла гипс замедляет скорость его растворения. В случае закристаллизованной алюминатной части замедление гидратации алюминатов кальция происходит за счет совместного действия гипса и извести, выделяющейся при гидратации силикатов кальция. В обоих случаях это замедление гидратации позволяет регулировать сроки схватывания цемента.

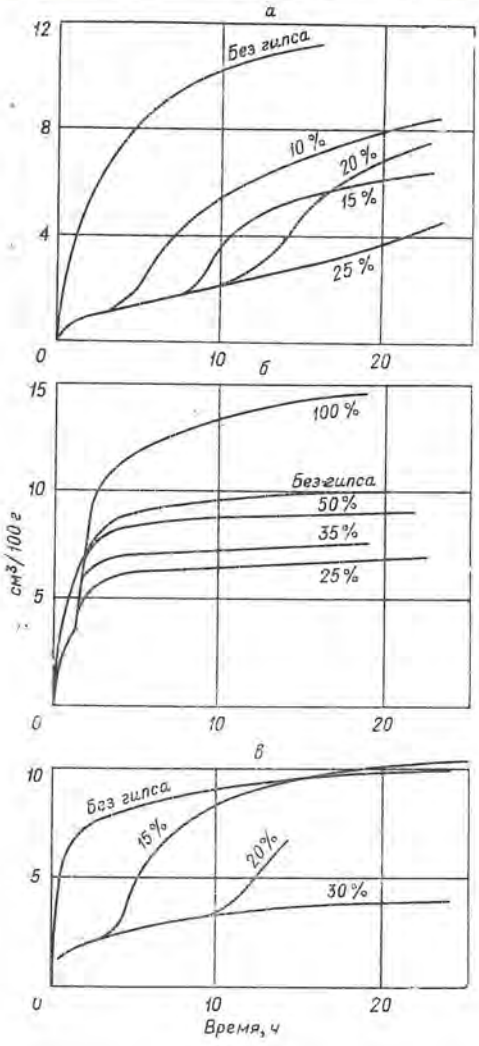


Рис. 2. Влияние гипса на кинетику гидратации состава инвариантной точки 1455° С:

а) материал в стекловидном состоянии,
б) материал в кристаллическом состоянии,
в) материал в кристаллическом состоянии с добавкой гидроокиси кальция.

Кривые контракции плавленых клинкеров с добавками гипса показывают, что гипс не только регулирует сроки схватывания, но и существенно влияет на скорость гидратации цемента в последующий период. Это должно учитываться при выборе оптимальной добавки гипса.

* * *

Изложенный выше материал позволяет сделать ряд важных рекомендаций для технологии. Расчет сырьевой смеси и последующий расчет фазового состава плавленых клинкеров следует производить по формулам, учитывающим неравновесную кристаллизацию. Резкое охлаждение (грануляция расплава) представляется целесообразным со всех точек зрения: в стекло входит MgO, гидратация стекла протекает без последующей перекристаллизации продуктов, сразу образуется устойчивый гидрогранат, увеличивается прочность цемента, улучшается возможность регулирования сроков схватывания.

Для получения плавленого цемента можно использовать в качестве сырья шлаки, содержащие 10—12% MgO, так как часть MgO может быть удалена из шихты во время плавки. С другой стороны, восстановительный характер плавки делает нецелесообразным использование шлаков, содержащих значительные количества FeO и Fe_2O_3 (сталеплавильные, цветной металлургии). Восстановительный характер плавки позволяет получать белые цементы [8].

В заключение следует сказать, что многочисленные опытные плавки

клинкера на полупромышленной печи, а также серия плавок на промышленной печи Челябинского электрометаллургического комбината (мощность соответственно 1000 и 3000 *квт*) подтвердили все те положения, о которых сказано выше. Получен электроплавленый цемент нормального качества, по свойствам удовлетворяющий требованиям ГОСТа (марка цемента в наших опытах до 700). При соблюдении ряда условий получался белый цемент. В настоящее время проектируется цех белых плавленых цементов для ЧЭМК.

Таким образом, техническая возможность получения высококачественных плавленных цементов при использовании шлаков не вызывает сомнения. Физико-химические особенности этого процесса демонстрируют ряд преимуществ метода электроплавки по сравнению со спеканием. Решение же вопроса экономической целесообразности такого производства обычных и белых цементов должно идти с учетом комплекса конкретных условий каждого данного района. По-видимому, лимитирующим условием будет стоимость электроэнергии. Расход энергии при плавке на тонну клинкера из твердой шихты достигает 1000 *квт·ч*, при использовании расплава шлака — несколько меньше. В районах дешевой электроэнергии производство плавленого клинкера будет рентабельным.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Фефер, Г. В. Геммерлинг, М. Б. Эпельбаум. Перспективы использования металлургических шлаков для производства строительных материалов. Челябинск, 1959.
2. М. Б. Эпельбаум. Вопросы шлакопереработки. Сборник статей. Челябинск, 1960.
3. А. С. Фефер. Перспективы применения новой технологии в шлакопередельной индустрии. Челябинск, 1960.
4. М. Б. Эпельбаум, Ю. Е. Горбатый. Неравномерная кристаллизация в системе $CaO—SiO_2—Al_2O_3$ и фазовый состав плавленых цементных клинкеров на основе доменных шлаков. Челябинск, 1960.
5. Ю. Е. Горбатый, М. Б. Эпельбаум. Металлургические шлаки и применение их в строительстве. Сборник статей. М., Госстройиздат, 1962.
6. А. С. Фефер. Там же.
7. М. Б. Эпельбаум, Т. Н. Петрова, А. А. Кондрашенков. Там же.
8. А. А. Кондрашенков, Е. В. Хохлова, Р. А. Бородина. Там же.
9. Ю. Е. Горбатый, М. Б. Эпельбаум. Фазовый состав трехкомпонентных клинкеров. Сборник статей. Челябинск. 1962.
10. Ю. Е. Горбатый, М. Б. Эпельбаум, А. А. Кондрашенков, М. С. Славинская. Там же.
11. М. Б. Эпельбаум, А. А. Кондрашенков, К. А. Мартынова. Там же.
12. Ю. Е. Горбатый, М. С. Славинская. Там же.
13. А. А. Кондрашенков. Строительные материалы и бетоны. Сборник статей. Челябинск, 1964.
14. G. A. Rankin, E. S. Shepherd. J. of Industrial and Engineering chemistry, 3, 19, 11.
15. Ранкин и Райт. Тройная система $CaO — Al_2O_3 — SiO_2$ (пер. Н. А. Торопова). Л., 1935.
16. I. H. Weleh a. W. Gutt. I. acmer Cer. Soc., 1, 1959.
17. В. Эйтель. Физическая химия силикатов. М., ОНТИ, 1936.
18. Д. С. Белянкин и В. В. Лапин. ДАН СССР, т. 35, № 1, 1942.
19. Ф. Ли. Химия цемента и бетона. М., Госстройиздат, 1961.
20. В. В. Лапин. Вопросы шлакопереработки. Сборник статей. Челябинск, 1960.
21. E. Schpohn. Zement 21, 702, 717, 731, 1932.
22. С. М. Рояк. Научные сообщения НИИЦемента. Сборник статей. 2(33), 1958.
23. Э. И. Нагерова. Тр. III Всесоюзн. совещ. заводских лабораторий цементн. промышленности. М., 1945.
24. S. Solokolu. Zement — Kalk — Gips, 1958, № 4.
25. Л. Я. Гольдштейн. Цемент, 1962, № 12.
26. В. Н. Елютин. Производство ферросплавов. М., 1957.
27. А. И. Сушков. Металлургия легких металлов. М., 1957.
28. H. Strassen. Zement — Kalk — Gips, 1958, № 4.
29. I. D. Ans, H. Eick. Zement — Kalk — Gips, 1953, № 6.

Ю. М. БУТТ, В. В. ТИМАШЕВ, Л. П. СКВОРЦОВА

(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОРТОСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ И ЕГО ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ГИДРАТАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ПОРТЛАНД-ЦЕМЕНТА

Двухкальциевый силикат входит в состав большого числа технических продуктов: портланд-цемента, шлаков, огнеупоров и т. п. Присутствие этого минерала в названных материалах во многом определяет их свойства: в одних случаях скорость гидратации и твердения, а в других — сохранность изделием объема. Все это предопределяет необходимость исследования свойств ортосиликата кальция.

Применительно к вяжущим веществам важнейшей задачей является ускорение твердения двухкальциевого силиката, т. к. в случае положительного решения этого вопроса, оказалось бы возможным производить высокоактивные белитовые цементы, которые, как известно, можно получать по более экономичным режимам, чем алитовый цемент. Поэтому исследование твердых растворов двухбариевого силиката в двухкальциевом силикате имело своей основной целью изыскание путей интенсификации твердения ортосиликата кальция в процессе взаимодействия его с водой. Кроме того, исследование системы имеет и другую важную цель: накопление данных для организации производства бариевых цементов, применяемых в защитных, жароупорных и других бетонах.

Целью данной работы явилось исследование вяжущих свойств твердых растворов двухкальциевого и двухбариевого силикатов.

СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Для исследования приготавливались искусственные смеси, химический и минералогический состав которых приведен в таблице. Смеси подвергались обжигу при температуре 1450° С в течение 2 *ч* в силитовой печи. Спеки всех составов характеризовались отсутствием свободных окиси кальция и бария. Двухкальциевый силикат, содержащий 10 и более процентов BaO, стабилизировался в высокотемпературной форме в процессе первичного обжига, смеси же с меньшим количеством BaO спекались в плотные массы лишь после вторичного обжига.

Ион Ba^{2+} проявляет себя в этой системе эффективным стабилизатором. Даже тогда, когда его количество в смеси составляет только 0,1%, переход $\beta \rightarrow \gamma$ предотвращается. Стабилизирующее действие Ba^{2+} связано с замещением им при высоких температурах ионов Ca^{2+} в больших координационных многогранниках (CaO_{8-10}), характерных для высокотемпературных модификаций C_2S, и предотвращением вследствие этого замещения изменения координационного числа Ca^{2+} до шести (CaO_6), характерного для $\gamma - C_2S$. Сохранению высокотемпературных координационных

Химический и расчетный минералогический состав твердых растворов ортосиликатов кальция и бария

№ образца	Химический состав, %			Состав твердых растворов
	CaO	BaO	SiO_2	
1	64,96	—	34,62	$2CaO \cdot SiO_2$
2	64,88	0,1	34,60	
3	64,72	0,3	34,56	
4	64,57	0,5	34,51	
5	64,18	1,0	34,40	
6	61,08	4,98	33,53	1,8 $CaO \cdot 0{,}15\ BaO \cdot SiO_2$
7	57,20	9,96	32,43	1,75 $CaO \cdot 0{,}3\ BaO \cdot SiO_2$
8	49,43	19,93	30,25	1,6 $CaO \cdot 0{,}6\ BaO \cdot SiO_2$
9	41,67	29,88	28,06	1,6 $CaO \cdot 0{,}6\ BaO \cdot SiO_2 + 2BaO \cdot SiO_2$
10	33,91	39,85	25,86	1,6 $CaO \cdot 0{,}6\ BaO \cdot SiO_2 + 2BaO \cdot SiO_2$
11	26,15	49,81	23,76	1,6 $CaO \cdot 0{,}6\ BaO \cdot SiO_2 + 2BaO \cdot SiO_2$
12	—	83,37	16,31	$2BaO \cdot SiO_2$

Примечание. Содержание $2BaO \cdot SiO_2$ в образцах № 9, 10, 11 не устанавливалось.

многогранников способствует больший размер иона Ba^{2+} (1,37 Å) по сравнению с ионом Ca^{2+} (1,06 Å). Следует отметить, что при принятых в данной работе режимах обжига более эффективно стабилизирует высокотемпературные формы C_2S ион Ba^{2+}, связанный в двухбариевый силикат, а не в окисел.

Плотность спеков твердых растворов возрастает с увеличением концентрации в них окиси бария. Это связано с тем, что атомный вес Ba в 3,42 раза превышает атомный вес Ca. Однако изменение плотности твердых растворов и концентрации в них Ba_2S * носит не аддитивный характер, что свидетельствует о структурных изменениях решетки двухкальциевого силиката при внедрении в нее BaO. Очевидно, что в результате внедрения в решетку C_2S иона большего размера, чем ион Ca^{2+}, произошло уплотнение элементарной ячейки и вообще решетки без изменения ее объема.

Такое уплотнение происходит вплоть до концентрации BaO, равной 20% (40% Ba_2S мол.), когда наступает предельное насыщение твердого раствора ортосиликатом бария.

Увеличение концентрации Ba_2S свыше 40% мол. приводит к почти монотонному возрастанию плотности по мере увеличения содержания в спеке Ba_2S, что свидетельствует о том, что при таких концентрациях окиси бария плотность в основном определяется большим атомным весом бария. Это явление косвенно свидетельствует об образовании в системе насыщенного кальций-бариевого твердого раствора и о дальнейшем чисто механическом накоплении в ней барийсодержащего минерала.

Об отсутствии непрерывного ряда твердых растворов свидетельствует также и изменение показателей светопреломления. Показатели преломления твердых тел, как известно, связаны с изменением их плотности, т. е. изменение величины показателей преломления должно происходить по такому же закону, что и изменение плотности.

---

* Сокращенное обозначение $2\ BaO \cdot SiO_2$.

Однако в случае твердых растворов C_2S — Ba_2S этого не наблюдается — показатели светопреломления спеков с 5—20% BaO имеют такие же показатели преломления, что и чистый β — C_2S. Это обстоятельство связано с тем, что на величину показателей светопреломления решающее влияние оказывают два фактора: плотность упаковки ионов в системе и электронная поляризуемость.

Как уже указывалось, плотность упаковки ионов в результате внедрения иона Ba^{2+} возрастает, что увеличивает и оптическую плотность системы. Однако одновременно с этим замена Ca^{2+} на Ba^{2+} приводит к уменьшению электронной поляризуемости ионов, что вызывается понижением рефракции света. При содержании BaO, равном 0,1—20%, рост плотности системы компенсируется уменьшением степени поляризации электронных оболочек ионов, и роста светопреломления не наблюдается.

С дальнейшим увеличением концентрации BaO эффект от возрастания плотности системы преобладает, и у соответствующих спеков наблюдается рост показателей преломления.

Рентгеноструктурный анализ твердых растворов показал, что до концентрации BaO порядка 20% сохраняется, в основном, решетка, свойственная β — C_2S (рис. 1), хотя у образца № 8 величина основного аналитического пика β — C_2S 2,87 Å уже

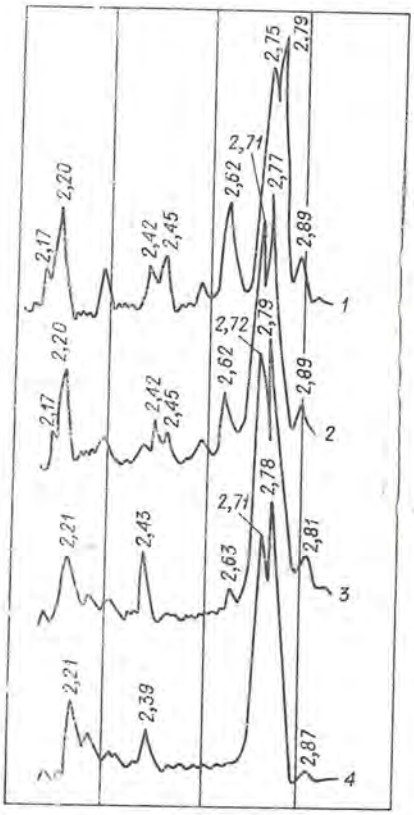


Рис. 1. Изменение интенсивности основных отражений β — C_2S при увеличении концентрации BaO в твердом растворе:

1 — β — C_2S; *2—4* — C_2S с содержанием BaO в количестве 5, 10 и 20% соответственно.

значительно меньше, чем у предыдущих образцов. На рентгенограммах образцов с 30—50% BaO преобладают линии, характерные для α′ и α модификаций C_2S. Параметры элементарных ячеек этих фаз настолько близки, что установить, какой из минералов преобладает в спеке, весьма затруднительно. Однако, учитывая, что характер рентгенограмм от спека к спеку меняется, следует предполагать, во-первых, отсутствие в системе гомогенного твердого раствора и, во-вторых, как следствие первого, присутствие в ней нескольких фаз.

Форма кристаллизации основных фаз в спеках — округлые зерна. Из-за стесненных условий роста большинство кристаллов не имеет правильной формы, различны также и размеры кристаллов. В спеке с 20% BaO наблюдаются крупные (30—70 *мк*) округлые кристаллы β—C_2S, характеризующиеся сильной штрихованностью в одном направлении (рис. 2, *а, 1*). Наличие сильной штриховки свидетельствует о начале распада пересыщенного твердого раствора в области плоскостей спайности. С увеличением концентрации BaO сверх 20% форма кристаллов в основном остается прежней, но характер их штриховки меняется. Тонкоштрихованных крис-

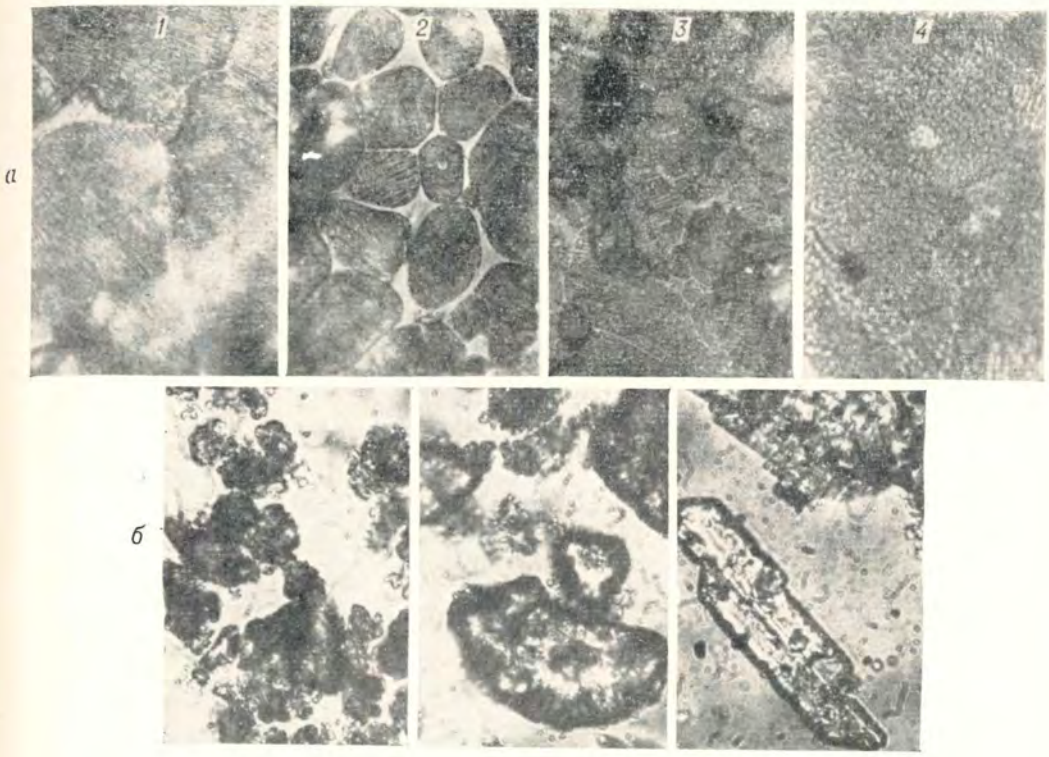


Рис. 2. Микроструктура негидратированных и гидратированных твердых растворов ортосиликатов кальция и бария:

а — круглые и расщепленные кристаллы негидратированных твердых растворов C_2S — Ba_2S (отраженный свет; Ув. ×400); *б* — гелеобразные и кристаллические продукты гидратации (проходящий свет; Ув. ×360); *1—4* — C_2S с BaO в количестве 20, 30, 40 и 50% соответственно.

таллов остается мало, большая их часть преобретает тонкозернистое строение (рис. 2, *а*, *2*). Это свидетельствует об отчетливой монофазности не только спека, но и отдельных кристаллов; зернистое строение кристаллов сохраняется и у образцов с 40% BaO (рис. 2 *а, 3*). В спеках, содержащих 50% BaO (рис. 2, *а, 4*) в качестве основы сохраняются округлые зерна первичной фазы, но внутри их в форме прорастаний отчетливо видны кристаллы новой фазы, которые образуют структуру, подобную полисинтетическим сросткам.

Таким образом, лишь до концентрации BaO, равной 20%, твердый раствор сохраняет симметрию решетки, свойственную β — C_2S.

Внедрение в решетку C_2S ионов Ba^{2+} вызывает в ней определенные изменения, которые отражаются на ее энергии и активности. Так, в соответствии с положениями кристаллохимии энергия кристаллической решетки уменьшается вследствие появления в ней нового элемента. Пониженная энергия решетки твердого раствора делает его менее устойчивым в воде, и, следовательно, более легко гидратируемым, чем C_2S. Как уже отмечалось, координация части Ca^{2+} в стабилизированных Ba^{2+} высокотемпературных формах C_2S оказывается повышенной. Следовательно, в части координационных многогранников ионы кислорода удаляются от центрального иона (Ca^{2+}), а в другой части, сохранившей прежнюю численную группировку по кислороду, наоборот, сближаются. И в том и в другом случае отклонение строения координационных многогранников от равновесного сопровождается нарушением равномерности электростатического поля кристалла и приводит к ослаблению энергии связи Ca — O у ряда ионов. Если же учесть, что вытесняемые барием ионы Ca^{2+} в большом числе остаются в междуузлиях решетки ортосиликата, то степень искажения электростатического поля кристалла оказывается еще более значительной. Это обстоятельство также способствует облегчению распада решетки под воздействием внешней среды. Правда, концентрирование вытесненных ионов в междуузлиях (образование твердого раствора внедрения) приводит к дополнительной координации ионов кислорода кальцием, что в целом сопровождается более прочным закреплением O^{2-} в решетке. Аналогичное действие оказывают и ионы Ba^{2+}, которые из-за медленности процессов диффузии не успели занять положения, занимаемые Ca^{2+}, и остались в междуузлиях. Та же часть ионов Ba^{2+}, которая занимает положения ионов Ca^{2+}, вследствие большого своего размера вызывает расширение соответствующего многогранника и сжатие близлежащих кальциево-кислородных многогранников, что также нарушает равномерность электростатического поля кристалла.

Таким образом, происходящие в решетке C_2S изменения, вследствие внедрения в нее ионов Ba^{2+}, способны вызывать как повышение, так и понижение гидратационной активности минерала. Конечный эффект от этих изменений будет обусловливаться количественным соотношением (концентрацией) различных дефектов.

ГИДРАТАЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Гидратационная активность твердых растворов ортосиликатов кальция и бария определялась в суспензиях при Т : Ж = 1 : 10 и в тесте 1 : 0 нормальной густоты. Твердеющие образцы хранились в воздушно-влажных условиях.

Результаты определения прочности образцов гидратированных твердых растворов приведены на рис. 3, *а*. Как видно из полученных данных, прочность образцов гидратированных твердых растворов по сравнению с таковой

для чистого β — C_2S возрастает, начиная с содержания в твердых растворах BaO в количестве 5%. Более интенсивное взаимодействие твердых растворов в системе C_2S — Ba_2S с водой подтверждается также результатами определения химически связанной воды (рис. 3, *б*). Приведенные данные показывают, что твердые растворы связывают большее количество воды, чем чистый β — C_2S.

Процесс твердения вяжущего может быть условно разделен на два периода: гидролиз и гидратация соединений и образование кристалличес-

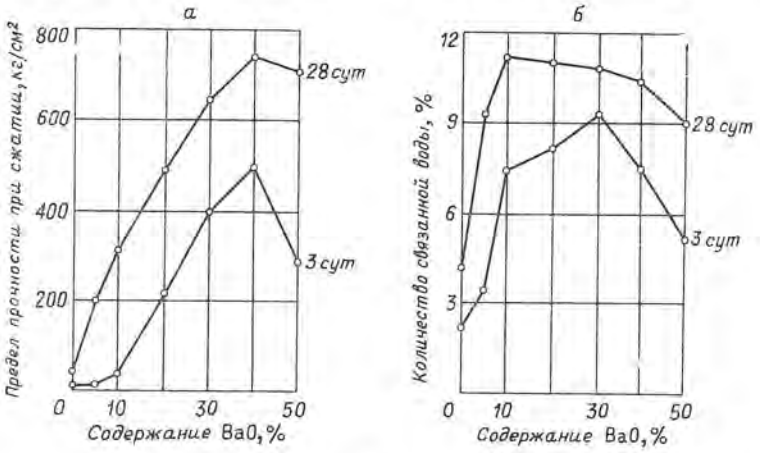


Рис. 3. Прочность гидратированных образцов (*а*) и количество воды, связанной твердыми растворами (*б*).

кого сростка. При взаимодействии твердых растворов ортосиликатов кальция и бария происходит их гидролиз с выделением $Ba(OH)_2$, что подтверждается присутствием на термограммах гидратированных образцов эффекта при 750° С, соответствующего диссоциации $Ba(OH)_2$. Повышенная растворимость $Ba(OH)_2$ способствует большей растворимости безводных твердых растворов в воде, при этом количество образующихся гидросиликатов кальция и бария увеличивается (появление экзотермических эффектов при температурах 510—580° С, отсутствующих на термограммах гидратированного β — C_2S). Поэтому количество химически связанной воды в первые сроки твердения в образцах, содержащих от 5 до 30% BaO, резко увеличивается по сравнению с чистым двухкальциевым силикатом. При увеличении концентрации BaO свыше 30% наблюдается некоторое замедление процесса гидратации, связанное, по-видимому, с сильно возросшей плотностью твердых растворов.

К 28 суткам твердения процесс гидратации несколько замедляется, что объясняется медленной перекристаллизацией большого количества гелеобразных продуктов гидратации в пределах оболочек на еще негидратированных зернах. Характер изменения прочности образцов (рис. 3, *а*) в основном идентичен изменению кинетики их гидратации. При наличии в твердом растворе C_2S окиси бария активность системы возрастает. Некоторое уменьшение прочности образцов, содержащих свыше 40% BaO, объясняется меньшей водостойкостью гидросиликатов бария. Следовательно, путем введения в состав C_2S определенных количеств BaO представляется возможным заметно повысить активность этого минерала.

Гидратация твердых растворов, содержащих до 10% BaO в суспензиях, характеризуется образованием большого количества гелеобразной

фазы; при этом продукты гидратации индентичны продуктам гидратации чистого двухкальциевого силиката (см. рис. 2). В суспензиях, содержащих от 10 до 20% BaO, наблюдаются отдельные призматические кристаллы, величина и количество которых увеличиваются с увеличением концентрации BaO в твердом растворе и времени гидратации. Среди кристаллических продуктов гидратации идентифицируются $Ba(OH)_2$ и гидросиликат бария.

ВЫВОДЫ

1. В системе $CaSiO_4 — Ba_2SiO_4$ наблюдается ограниченная растворимость. Насыщенный твердый раствор ортосиликатов кальция и бария в данных условиях опыта характеризуется следующим составом: $1{,}6\ CaO \cdot 0{,}6\ BaO \cdot SiO_2$.

2. Твердые растворы в системе $Ca_2SiO_4 — Ba_2SiO_4$ обладают повышенной гидратационной активностью, что является следствием определенных изменений макро- и микроструктуры кристаллов.

И. Ф. ПОНОМАРЕВ, А. Н. ГРАЧЬЯН, А. П. КАЛАШНИКОВ

(*Новочеркасский политехнический институт*)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ СРЕД ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЕГО ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ ФАЗЫ

Известно, что формирование фазового состава и структуры клинкера, протекающее при его обжиге, продолжается и в процессе его охлаждения, приводя к определенным изменениям в характеристиках готового продукта. Сознательное регулирование режима охлаждения может явиться действенным способом для достижения желаемых свойств получаемого клинкера.

Изучение явлений, происходящих при охлаждении обожженного клинкера, особенно важно для технологии белого портланд-цемента, т. к. многие методы отбеливания клинкера белого цемента заключаются в изменении режима его охлаждения. В настоящее время в практику производства клинкера белого портланд-цемента начинает внедряться метод обжига в неокислительных газовых средах [1]. В этом смысле значительный научный и практический интерес представляет изучение влияния этих сред и в процессе охлаждения клинкера. Этот вопрос и явился предметом данной работы. Клинкер до настоящего исследования получался из природных сырьевых материалов, применявшихся при производстве белого цемента на Щуровском цемзаводе. Химический состав сырьевой смеси (в %): SiO_2 — 15,69; Al_2O_3 — 4,17; Fe_2O_3 — 0,30; CaO — 44,47; MgO — 0,32; SO_3 — 0,30; п. п. п.— 34,75; сумма — 100,0.

После обжига клинкер в течение 1 *мин* охлаждался в различных газовых средах — окислительной (на воздухе), нейтральной (в токе азота) и восстановительной (в токе водорода и в конвертированном природном газе), после чего резко охлаждался в воде. Охлаждение в воде применялось для фиксации этого фазового состава и структуры клинкера, которые были получены при обработке его в соответствующих газовых средах.

После высушивания и истирания полученных клинкеров в порошок одинаковой удельной поверхности (2800 $см^2/г$) определялась их белизна на универсальном фотометре типа ФМ (табл. 1).

Данные таблицы показывают, что наибольший эффект отбеливания достигается при охлаждении клинкера в конвертированном газе.

Как известно [2], конверсия метана, входящего в состав природного газа, протекает в 2 стадии. На первой стадии идет термическое разложение метана под действием высокой температуры клинкера по реакции

$$CH_4 \rightleftarrows C + 2H_2.$$

Выделяется водород и твердая фаза — сажистый углерод, откладывающийся на зернах клинкера. На второй стадии под действием различных аген-

Таблица 1

№ варианта	Газовая среда при охлаждении	Белизна клинкера (в % по $BaSO_4$)
1	Окислительная (воздух)	80,5
2	Нейтральная (азот)	85,6
3	Восстановительная (водород)	89,0
4	Восстановительная (конвертированный газ) . .	90,3

тов (CO_2, водяной пар и т. д.) газифицируется сажистый углерод. В нашем случае на конверсию подавалась смесь природного газа и водяного пара. Поэтому реакцию можно представить в следующем виде:

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2.$$

Как видно из приведенных реакций в результате конверсии природного газа образуются высокоактивные отбеливающие агенты — окись углерода и водород. Необходимо отметить, что как первая, так и вторая стадия реакции идут непосредственно на поверхности зерен клинкера и в его порах, поэтому выделяющиеся CO и H_2 реагируют с клинкерными соединениями, находясь еще в атомарном состоянии, т. е. в момент своей наивысшей активности, что и обусловливает высокий отбеливающий эффект.

Объясняя причину повышения белизны клинкера, охлажденного в неокислительных газовых средах, многие исследователи считают, что она состоит в восстановлении части окиси железа до закиси или магнитной закись-окиси железа. Однако эта точка зрения сомнительна, т. к. попытки совместить факт осветления клинкера с образованием в его составе восстановленных соединений железа, имеющих черный цвет, не дают результатов. Очевидно, что объяснение изменения окраски клинкера в результате воздействия неокислительных сред только за счет изменения валентности железа является недостаточным. По нашему мнению, причина изменения цвета клинкера обусловлена структурными преобразованиями, происходящими в кристаллических решетках окрашенных клинкерных фаз, а то или иное соотношение окислов железа различной валентности в клинкере является лишь сопутствующим этому явлением.

Для выявления характера этих структурных изменений были проведены исследования клинкеров различными физическими методами. Были сняты спектральные кривые клинкеров, приведенные на рис. 1. Анализ кривых позволяет выявить падение поглотительной способности клинкеров в области коротких волн, увеличивающееся с повышением их белизны. Поглощение в коротковолновой части спектра характерно для иона Fe^{3+}. Такое интенсивное падение поглощения не может быть вызвано незначительным изменением содержания этого иона в клинкере. Очевидно, решающую роль здесь играет изменение координационного состояния иона Fe^{3+}. Как известно, спектры поглощения красящих ионов, находящиеся в структуре различных окрашенных веществ, очень чувствительны к структурным изменениям, происходящим в них. В частности, спектр поглощения иона-красителя отражает то координационное состояние, в котором ион находится в структуре вещества. В нашем случае падение поглотительной способности клинкера в коротковолновой области спектра, очевидно, свидетельствует о повышении координационного числа ионов Fe^{3+}. Повышение координационного числа способствует ослаблению поляризации иона-красителя, а это в свою очередь вызывает уменьшение количества

поглощенных световых лучей и увеличение количества диффузно отраженных световых лучей. С другой стороны, падение поглощения в длинноволновой части спектра, которое ассоциируется обычно с наличием иона Fe^{2+}, вызвано также повышением координационного числа этого иона, иначе нельзя было бы объяснить повышение коэффициента яркости клинкера с увеличением содержания в нем закисного железа.

Подтверждение факта изменения координационного числа ионов железа в клинкерах при охлаждении их в различных средах было получено нами на основании анализа спектров электронного парамагнитного ре-

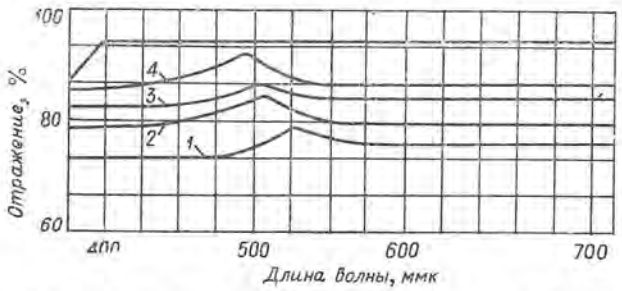


Рис. 1. Спектральные кривые клинкеров, охлажденных в различных спектрах:

1 — в окислительной среде; *2* — в нейтральной среде; *3* — в восстановительной среде; *4* — в конвертированном газе.

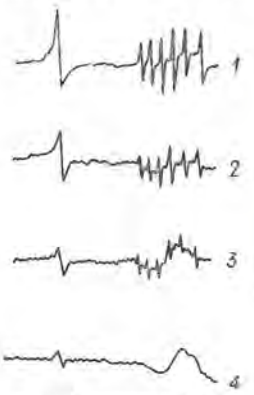


Рис. 2. Спектры ЭПР клинкеров, охлажденных в различных средах:

1 — в окислительной среде; *2* — в нейтральной среде; *3* — в водороде; *4* — в конвертированном газе.

зонанса (ЭПР) этих клинкеров, которые приведены на рис. 2. Спектры ЭПР клинкеров снимались нами при комнатной температуре на частоте 9330 *мгц*. Спектры представляют собой ряд хорошо разрешенных пиков, которые обусловлены присутствием в клинкере ионов Fe^{3+}. Одиночный пик в левой части спектра обусловлен теми ионами Fe^{3+}, которые находятся в составе клинкерного стекла. Такой же пик наблюдался нами в спектрах отдельно взятых клинкерных стекол. Вычисление g-фактора для этого пика дает величину 4,26, на основании чего можно утверждать, что пик обусловлен железом, находящимся в структуре стекла в четвертой координации. Подобная или близкая к нашей величина g-фактора для четырехкоординационного железа была найдена рядом других исследователей, изучавших спектры ЭПР железосодержащих силикатных стекол [3].

Шесть рядом расположенных линий в правой части спектра образуют сверхтонкую структуру спектра (СТС). Наличие СТС свидетельствует о взаимодействии электронного магнитного момента ионов Fe^{3+} с ядрами атомов, окружающих эти ионы. Для возникновения СТС необходимо, чтобы ядра атомов обладали собственным магнитным моментом. В нашем случае из всех элементов, составляющих клинкер, только ядра иона Al_3^+ обладают магнитным моментом, который равен 3,638. Следовательно, СТС обусловливается взаимодействием электронного магнитного момента ионов Fe^{3+} с ядерным магнитным моментом ионов Al^{3+}. Очевидно, такое взаимодействие будет происходить между теми ионами Fe^{3+} и Al^{3+}, которые

находятся в структуре алюмоферритов кальция, т. к. в спектре ЭПР отдельно взятых клинкерных стекол СТС не была обнаружена.

Как видно на рис. 2, вид спектров ЭПР меняется в зависимости от характера охлаждающей среды. По мере увеличения восстановительной активности охлаждающей среды уменьшается количество четырехкоординационного железа в стекловидной фазе клинкера, о чем можно судить по уменьшению интенсивности пика в левой части спектра. Интенсивность линий СТС также падает. Это говорит о том, что в структуре алюмоферритов кальция происходят определенные изменения. По нашему мнению, эти изменения связаны с обогащением алюмоферритов ионами железа из клинкерного расплава. Эти ионы занимают в структуре алюмоферритов позиции ионов Al^{3+}, находящиеся в шестерной координации. В результате ионы Fe^{3+} из четверной координации, в которой они находились в расплаве, переходят в шестерную координацию. При этом фазовый состав алюмоферритов изменяется в сторону образования кристаллов типа C_6AF_2. Ослабление СТС свидетельствует об уменьшении в составе алюмоферритов содержания ионов Al^{3+}. При охлаждении клинкера в продуктах конверсии метана СТС совсем исчезает и на ее месте появляется широкий пик с g-фактором 2,014, характерным для Fe^{3+} в шестерной координации.

Таким образом, на основании спектрофотометрических исследований и исследований методом ЭПР установлено, что повышение белизны клинкера, отбеленного в восстановительной среде, происходит за счет повышения координационного числа ионов железа, входящих в его состав. Если при охлаждении в окислительной среде ионы железа в клинкере фиксируются в четверной координации, то при охлаждении в конвертированном газе координация ионов железа преимущественно шестерная. При охлаждении в нейтральной среде и в водороде в клинкере устанавливается равновесие между обеими координационными формами железа, причем в случаях охлаждения в водороде это равновесие больше сдвинуто в сторону шестикоординационной формы.

Таблица 2

№ варианта	Газовая среда при охлаждении	Коэфф. диффузного отражения клинкера (в % по $BaSO_4$)
1	Окислительная (воздух)	81,4
2	Нейтральная (азот)	83,3
3	Восстановительная (водород)	85,2
4	Восстановительная (конвертированный газ) . .	85,6

Все изложенное выше касалось изучения кристаллических железосодержащих фаз и их влияния на белизну клинкера. Однако не менее важные для качества клинкера процессы будут происходить и в его жидкой фазе, т. к. часть примесей железа будет находиться в клинкерном расплаве и при различных режимах его охлаждения в нем будут протекать разнообразные цветные реакции.

Цветовые оттенки получающихся клинкерных стекол будут вносить определенный вклад в общую белизну клинкера. В связи с этим нами были предприняты исследования по охлаждению в различных газовых средах расплавов, имеющих состав жидкой фазы клинкера белого портланд-цемента. Расплавы охлаждались в тех же средах и по тому же режиму, что и клинкер.

Результаты определения коэффициентов диффузного отражения полученных клинкерных стекол приведены в табл. 2. Резонансные кривые представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, все стекла дают спектр, характеризующийся хорошо разрешившимся пиком с g-фактором 4,26, характерным для ионов Fe^{3+}, находящихся в четверной координации. По мере увеличения восстановительной активности охлаждающей среды интенсивность резонансного пика падает. Это указывает на уменьшение содержания в образцах железа в четверной координации. Очевидно, часть ионов железа начинает менять свое координационное состояние, переходя в октаэдрические позиции. При охлаждении в нейтральной среде и в водороде концентрация этой вновь образующейся формы железа еще мала и не проявляется на спектре ЭПР. При охлаждении же в конвертированном природном газе в клинкерном стекле фиксируется уже достаточное количество шестикоординационной формы железа, для того чтобы проявиться на спектре. Действительно, на спектре образца, охлажденного в конвертированном газе, наряду с пиком с g-фактором 4,26, интенсивность которого значительно ниже, чем у предыдущих образцов, появляется широкий пик с g-фактором, близким к 2, что говорит о присутствии в образце ионов Fe^{3+} в шестерной координации. Относительно большая ширина пика объясняется анизотропным обменным взаимодействием между соседними парамагнитными комплексами FeO_4 и FeO_6.

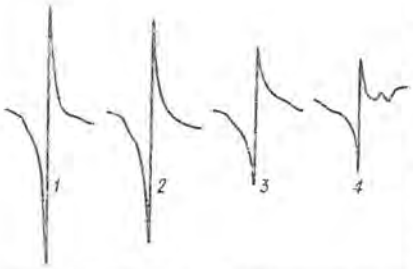


Рис. 3. Спектры ЭПР образцов жидкой фазы клинкера, охлажденной в различных средах:

1 — в окислительной среде; *2* — в нейтральной среде; *3* — в водороде; *4* — в конвертированном газе.

Таким образом, в результате исследований жидкой фазы клинкера, охлажденной в различных средах, получены хорошо согласующиеся данные, на основании которых можно сделать следующий вывод: при охлаждении жидкой фазы клинкера в различных средах в получающемся клинкерном стекле происходят структурные преобразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Ф. Пономарев, А. Н. Грачьян, П. П. Гайджуров. Влияние различных газовых сред при обжиге на свойства клинкера белого цемента.— Цемент, 1965, № 3.
2. А. А. Анисонян, Н. П. Володько. О механизме конверсии метана. ДАН СССР, 1962, т. 145, № 1.
3. T. Castner, C. Newell, W. Holton. C. Slichter. I. Chem. Physics, 1960, vol. 32, № 3.

А. И. БОЙКОВА

(ИХС АН СССР, г. Ленинград)

РАСПАД ТРЕХКАЛЬЦИЕВОГО СИЛИКАТА ПОД ВЛИЯНИЕМ ОКИСИ ХРОМА

Целью работы является изучение некоторых физико-химических свойств одного из главных цементных минералов — трехкальциевого силиката, содержащего в решетке атомы хрома. По данному вопросу имеются немногочисленные работы [1—4], в которых, по нашему мнению, представлены неполные и часто противоречивые данные.

Нами исследовались твердые растворы в системе $3CaO \cdot SiO_2$ — Cr_2O_3. Были синтезированы смеси трехкальциевого силиката с окисью хрома, содержащие от 1 до 5 вес. % Cr_2O_3. В качестве исходных материалов использовались реактивы высокой чистоты: углекислый кальций ($CaCO_3$ — 100%), полученный осаждением из растворов азотнокислого кальция (марки х. ч.) и углекислого аммония (марки х. ч.), горный хрусталь (SiO_2 — 99,9%) и окись хрома (Cr_2O_3 — 100%), полученная при прокаливании хромовых квасцов. Трех-четырехкратные обжиги образцов, приготовленных в виде таблеток, проводились в печи с платино-родиевым нагревателем в воздушной атмосфере при температурах 500—1500° С и при температуре 1600° С в микропечи в атмосфере аргона. Наибольшее количество опытов было проведено при 1450—1500° С, в воздушной атмосфере. Образцы, полученные в этих условиях, приобрели зеленую окраску. После трех-четырех обжигов продолжительностью 3 ч каждый образцы с 0,5, 1,0 и 1,5 вес. % Cr_2O_3 не содержали свободной CaO. При микроскопическом изучении эти препараты представляли собой однородную фазу — кристаллы зеленоватого цвета со слабым двупреломлением и показателями светопреломления $Ng = 1{,}726 \pm 0{,}003$ и $Np = 1{,}722 \pm$ $\pm 0{,}003$, несколько повышенными по сравнению с чистым минералом, у которого $Ng = 1{,}720 \pm 0{,}003$ и $Np = 1{,}717 \pm 0{,}003$.

В образцах, содержащих 2% Cr_2O_3 в шихте, несмотря на многократные обжиги, всегда оставалось некоторое количество свободной CaO, определяемой по спиртово-глицератному способу и отчетливо обнаруживаемой под микроскопом. При микроскопическом изучении эти образцы и все последующие, содержащие более 2% Cr_2O_3, наряду со слабо двупреломляющими кристаллами твердого раствора и изотропными зернами CaO содержали также кристаллы, более интенсивно окрашенные в зеленый цвет, чем твердый раствор и с более высоким двупреломлением. Показатели светопреломления этих кристаллов $Ng = 1{,}720 \pm 0{,}003$ и $Np =$ $= 1{,}754 \pm 0{,}003$. Количество этой фазы, а также количество CaO увеличивалось по мере увеличения в исходной шихте окиси хрома. Эта фаза нами точно не идентифицирована, но есть основание считать, что она яв-

ляется одной из высокотемпературных форм двухкальциевого силиката, стабилизированной окисью хрома.

Появление в образцах, содержащих выше 1,5 Cr_2O_3, окиси кальция и интенсивно окрашенных в зеленый цвет кристаллов, вызвано распадом твердых растворов. Как описывается в работах [5, 6], наблюдается также разложение твердых растворов трехкальциевого силиката с окисью бора, окисью натрия и другими компонентами.

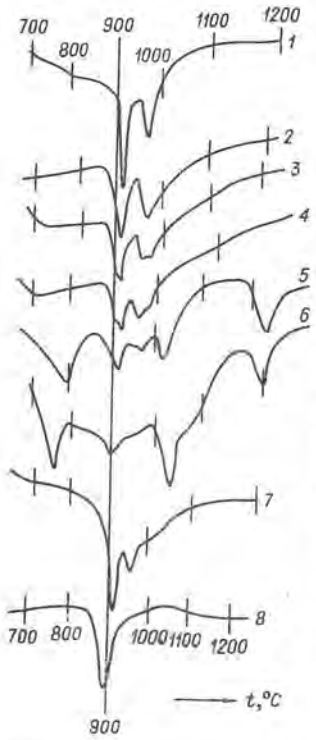


Рис. 1. Дифференциально-термические кривые исследованных твердых растворов:

1—6 — $3CaO \cdot SiO_2$ с содержанием Cr_2O_3 в количестве 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0% соответственно (на 100% смеси); *7* — с содержанием Cr_2O_3 и MgO по 0,5; *8* — с содержанием Cr_2O_3 0,5% и MgO 1,0%.

Распад твердых растворов можно проследить, анализируя кривые дифференциально-термического анализа. При этом также выявляется некоторое своеобразие термических превращений твердых растворов. На рис. 1 представлена температурная область двух наиболее характерных для чистого трехкальциевого силиката полиморфных превращений — 900—1000° С. При содержании в твердом растворе 1% Cr_2O_3 в данной области наблюдаются два эндотермических превращения, как и в чистом $3CaO \cdot SiO_2$, только температуры этих превращений несколько ниже. При содержании в твердом растворе 1,5% Cr_2O_3 наблюдается расщепление эндотермических эффектов, связанное, по нашему мнению, с нарушением порядка расположения частиц структуры, частичной аморфизацией ее. Максимальное количество окиси хрома, 1,5 вес.% Cr_2O_3,— способно растворяться в решетке трехкальциевого силиката при температуре 1450—1500° С. В образцах, содержащих 2% Cr_2O_3, отмечено начало распада твердого раствора. При увеличении содержания Cr_2O_3 в шихте до 3 и 4% на кривых дифференциально-термического анализа появляются эндотермические эффекты при температурах в интервале 700—800° С, 1000—1100° С и около 1200° С, характеризующие фазы распада. В то же время интенсивность эндотермических эффектов твердых растворов уменьшается, а в образце с 4% Cr_2O_3 эндотермические эффекты, характерные для твердых растворов трехкальциевого силиката с окисью хрома, проявляются очень слабо. При наличии в исходной шихте 5—6% Cr_2O_3 и более твердые растворы трехкальциевого силиката вообще не образуются. На кривых дифференциально-термического анализа таких образцов эндотермические остановки в интервале температур 900—1000° С отсутствуют.

Распад твердых растворов обнаруживается также рентгенографически. На рис. 2 представлены ионизационные кривые интенсивности, снятые на установке УРС-50И с применением CuK_α-излучения с Ni-фильтром; скорость вращения счетчика 0,5°/*мин.* Снижение интенсивности максимумов, соответствующих твердому раствору (например, при углах 2Θ 29°5′; 32°35′; 41°25′; 56°25′), с увеличением содержания Cr_2O_3 в образце свидетельствует об уменьшении количества твердого раствора. В то же время появляются рефлексы, указывающие на возникновение новых фаз, фаз распада (при углах 31°; 32°,75′; 35°25′ и др.). Интенсивность этих линий увеличивается с увеличением количества Cr_2O_3 в образцах. Обраща-

ет на себя внимание факт изменения конфигурации некоторых максимумов (например, в области углов 2Θ 31—33°), изменение положения одного максимума относительно другого, сближение их, свидетельствующее о перераспределении частиц, слагающих решетку твердого раствора, об изменении степени упорядоченности. Следует отметить, что сингония решетки

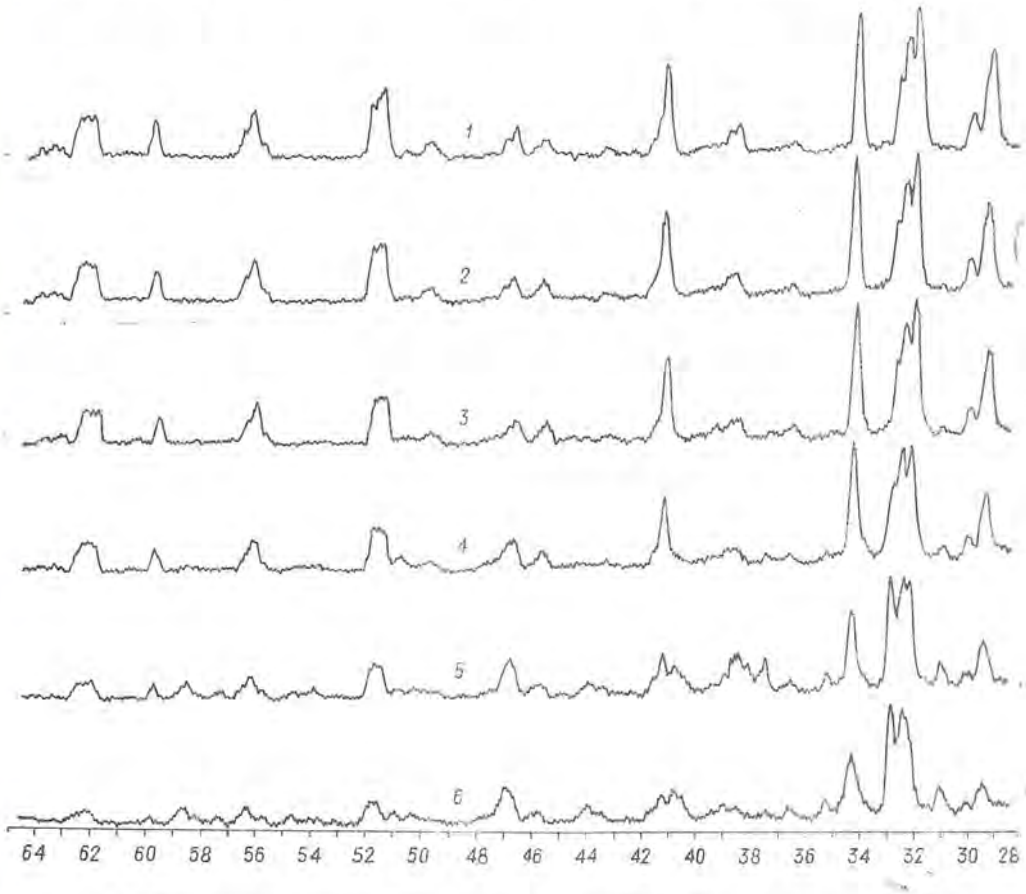


Рис. 2. Ионизационные кривые интенсивности образцов трехкальциевого силиката с окисью хрома.

1 — чистый $3CaO \cdot SiO_2$; *2—6* — $3CaO \cdot SiO_2$ с содержанием Cr_2O_3 в количестве 1, 2, 3, 4 и 5% соответственно (на 100% смеси).

твердого раствора с хромом остается такой же, как у чистого минерала, — триклинной.

Были изучены твердые растворы в системе $3CaO \cdot SiO_2 - Cr_2O_3 - MgO$. Установлено, что между этими компонентами образуется ограниченный ряд твердых растворов. Оказалось, что распад твердых растворов $3CaO \cdot SiO_2$ с Cr_2O_3 при наличии в решетке магния не происходит. Кривые дифференциально-термического анализа показывают (рис. 1), что в случае твердых растворов с магнием наблюдается сближение двух эндотермических эффектов в области температур 900—1000° С до их слияния при содержании в твердом растворе Cr_2O_3 и MgO в количествах 0,5 и 1,0% соответственно. Дифференциально-термическая кривая приобретает вид, характерный для кривой моноклинных твердых растворов.

В связи со своеобразием термических превращений твердых растворов

Исходный состав образца	Условия синтеза	Цвет образца	Содержание, %						
			CaO	SiO_2	MgO	Cr_2O_3	CrO_3	п.п.п.	Σ
99% $3CaO \cdot SiO_2$ 1% Cr_2O_3	600° С возд. атм.	Желтый	72,69	25,36	—	0,84	1,32	0,78	100,15
98,5% $3CaO \cdot SiO_2$ 1,5% Cr_2O_3	1500° С возд. атм.	Зеленый	73,28	25,54	—	0,76	0,68	—	100,26
99% $3CaO \cdot SiO_2$ 1% Cr_2O_3	1600° С аргон	Голубой	73,61	25,77	0,18	0,84	—	—	100,40

трехкальциевого силиката с окисью хрома, явлением распада их, естественно, возникает вопрос, каково состояние хрома (валентность и координация его), вызывающего эти изменения. Этот вопрос возникает и в связи с тем, что в зависимости от температуры обжига и среды (воздух, аргон) образцы меняли цвет от желтого (обожженного при 500° С на воздухе) до зеленого (обожженного при 1500° С на воздухе) и голубого (обожженного при 1600° С в аргоне).

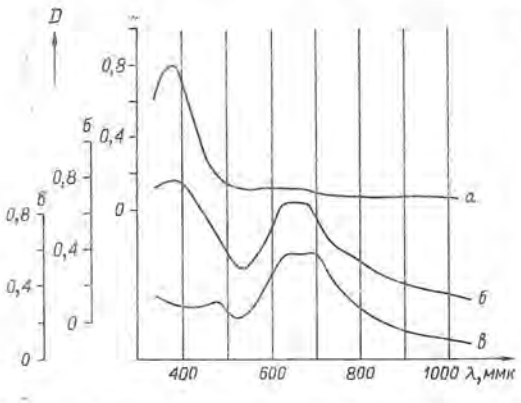


Рис. 3. Кривые спектрального поглощения желтого (*а*), зеленого (*б*) и голубого (*в*) твердого раствора.

Для выяснения валентности хрома в решетке твердых растворов были произведены химический анализ и спектроскопическое исследование образцов. В таблице приведены результаты химического анализа желтого, зеленого и голубого твердых растворов. Результаты анализа показывают присутствие шестивалентного хрома в желтом образце, трех- и шестивалентного в зеленом и трехвалентного в голубом. Количество хрома пересчитано на CrO_3 и Cr_2O_3.

Спектры снимались на спектрофотометре СФ-4 в области длин волн 300—1000 *ммк* в отраженном свете на поликристаллических образцах. В спектре образца желтого цвета (рис. 3, *а*) наблюдается полоса поглощения в коротковолновой области спектра с максимумом 380 *ммк*. Спектр голубого образца содержит две полосы поглощения: интенсивную широкую полосу с плоским максимумом в области длин волн 640—700 *ммк* и более узкую слабую полосу с максимумом 470 *ммк*. В спектре зеленого образца имеются две полосы поглощения: одна соответствует широкой полосе голубых образцов, другая — интенсивной полосе желтых.

О положении хрома в решетке твердых растворов можно сказать следующее. В кристаллах $3CaO \cdot SiO_2$ изоморфные примеси могут либо замещать Ca^{2+}, находящийся в октаэдрической координации, либо занимать место Si^{4+} в тетраэдрах. Возможным положением примеси могут быть также пустоты структуры. Шестивалентный хром (ионный радиус 0,35 Å) может замещать Si^{4+} (ионный радиус 0,39 Å) в тетраэдрической координации по схеме, учитывающей электростатическое правило валентности: $2Cr^{6+} \rightleftarrows 3Si^{4+}$. Что касается трехвалентного хрома (ионный радиус 0,64 Å), то маловероятно, чтобы он приобретал тетраэдрическую координацию, замещая Si^{4+}. В то же время в минералогии неизвестны минералы, в которых

бы кальций был замещен трехвалентным хромом. Тем не менее и Cr^{3+}, и Cr^{6+} входят в структуру твердых растворов. Окончательное решение вопроса о положении в решетке твердых растворов трехвалентного хрома может быть решено при расшифровке тонкой структуры этих кристаллов.

Слишком большая разница между ионными радиусами, с одной стороны, Cr^{6+} (0,35 Å) и Cr^{3+} (0,64 Å), с другой — Cr^{2+} (1,04 Å) и пустотами, различные электростатические заряды у замещающих друг друга частиц (двухвалентный кальций, трех- и шестивалентный хром и четырехвалентный кремний) создают сильные искажения структуры, большие деформации, усиливают беспорядок в расположении частиц твердых растворов. Распад, который мы наблюдаем, является следствием этих факторов и особенно сильно проявляется при увеличении концентрации хрома в решетке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Торопов. Тр. II совещ. по эксперимент. минералогии и петрографии. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1937, стр. 261—270.
2. Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов. Изв. АН СССР, ОТН, 1939, № 9, стр. 53—60.
3. С. Л. Вольфсон, В. В. Лапин. Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, М., 1940, вып. 24, серия петр. № 8, стр. 61—66.
4. М. М. Сычев, В. И. Корнев, Н. Ф. Федоров. Алит и белит в портланд-цементном клинкере, Л., Стройиздат, 1965.
5. C. Jamaguchi, H. Uchikawa. Zement — Kalk — Gips, 14, № 11, s. 497—504 (1961).
6. Mircea Stefan. Silikaty, 9, № 1, 1965.

Г. Д. УРЫВАЕВА, Е. Н. МАСЛИЙ
(ИФХИМС СО АН СССР, г. Новосибирск)

ВЛИЯНИЕ ОКИСИ ХРОМА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКУЮ ХАРАКТЕРИСТИКУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕХКАЛЬЦИЕВОГО СИЛИКАТА

Способность трехкальциевого силиката (C_3S) образовывать твердые растворы с целым рядом окислов привлекает внимание многих исследователей [1—6 и др.].

Целью настоящей работы было выяснить влияние Cr_2O_3 на механическую прочность и скорость гидратации трехкальциевого силиката.

Методика и условия исследования. Синтез трехкальциевого силиката осуществлен по известной методике из спектрально чистых реактивов с использованием минерализатора (1% кремнефтористого натрия) и различных количеств (0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0%) окиси хрома, вводимой в сырьевую смесь. Каждая смесь подвергалась повторному обжигу с промежуточным измельчением спеков до получения постоянной степени усвоения окиси кальция кремнеземом. Температура обжига 1500° С. Охлаждение образцов быстрое, методом закалки водой при 20° С с последующим высушиванием их. Общая продолжительность обжига и характеристика спеков приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ смеси	Содержание Cr_2O_3, %	Продолжит. обжига, ч	Содержание $CaO_{своб}$, %	Степень усвоения CaO, %	Характеристика образцов
1	—	5,5	—	100	Образцы твердые, в воде не рассыпались
2	0,2	5,0	0,40	99,40	Образцы в воде разорвались на кусочки, но порошка мало. Светло-зеленые, приятные
3	0,3	5,0	0,25	99,66	Образцы плотные, однородные. Светло-зеленые
4	0,5	5,0	0,25	99,66	Образцы в воде остались целыми, твердыми. Зеленые
5	0,7	5,0	0,37	99,49	Образцы в воде остались целыми. Зеленые
6	1,0	5,5	1,32	98,21	Образцы в воде остались целыми. Зеленые
7	1,5	6,0	1,53	97,92	Образцы в воде осыпались. Зеленые
8	2,0	9,0	1,58	97,85	Образцы в воде рассыпались в порошок. Зеленые, насыщенные
9	3,0	9,0	2,50	96,61	Образцы в воде рассыпались в порошок. Темно-зеленые

В полученных образцах трехкальциевого силиката спиртовоглицератным методом определена свободная окись кальция ($CaO_{своб.}$).

Рентгенофазовый анализ выполнен на установке УРС-50И при медном излучении, напряжении 35 *кв*, силе тока 10 *ма*, скорости вращения счетчика 2°/*мин* *. ИК-спектры сняты на инфракрасном спектрофотометре UR-10 в области 400—1800 $см^{-1}$ **. Использован также ДТА для сырьевых смесей и продуктов гидратации трехкальциевого силиката.

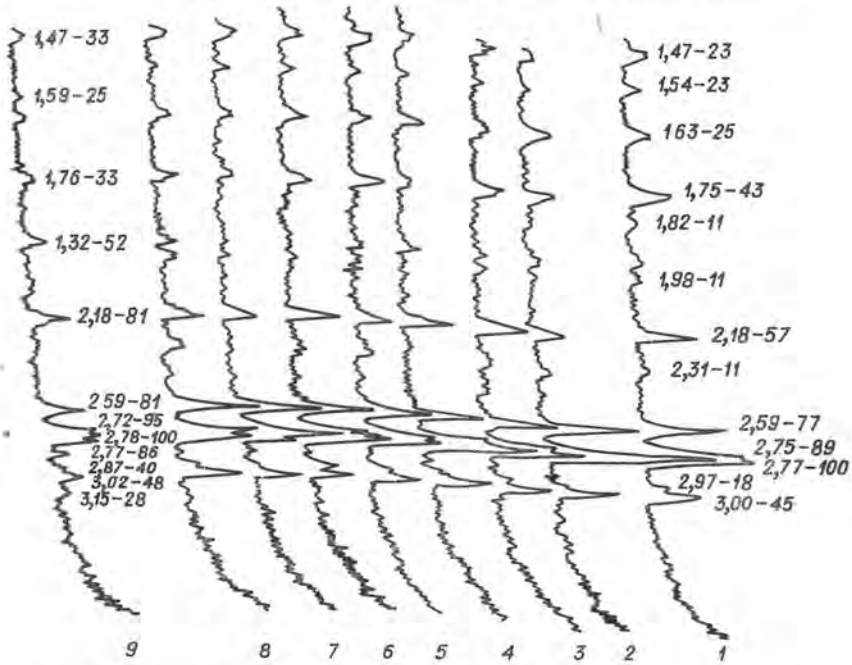


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированного трехкальциевого силиката:
1 — из спектрально-чистой сырьевой смеси; *2—9* — с добавкой окиси хрома.

Брикеты синтезированного минерала предварительно измельчены в фарфоровой ступке до полного прохождения через сито № 0085. Физико-механические испытания и скорость гидратации определены по известной методике на малых образцах. Условия хранения образцов при твердении обычные для гидравлических вяжущих материалов.

Экспериментальные данные приведены в табл. 1—4 и на рис. 1—2.

На основании ДТА (рис. 1) следует, что во всех сырьевых смесях диссоциация углекислого кальция начинается при 720—765° С и достигает оптимума при 865—880° С. Общее снижение температуры диссоциации объясняется присутствием минерализатора (Na_2SiF_3), нельзя исключить и роль окиси хрома в снижении температуры начала разложения углекислого кальция, заметно проявившуюся на смесях 8, 9. По мере увеличения содержания окиси хрома в исходной сырьевой смеси количество тепла экзотермических реакций и степень усвоения окиси кальция кремнеземом уменьшаются (см. табл. 1).

На рентгенограммах синтезированного трехкальциевого силиката с добавкой окиси хрома (рис. 1) наблюдается изменение очертаний неко-

* Выполнен А. Г. Меркуловым.
** Выполнен И. А. Ворсиной — сотрудницей ИФХИМС СО АН СССР.

торых максимумов (2,77—2,72; 1,75—1,76; 1,63; 1,54—1,47), указывающие на изменение степени упорядоченности частиц в кристаллической решетке трехкальциевого силиката. Наибольшая деформация решетки, вызываемая внедрением добавки, сопровождается изменением ее сингонии. Начиная с образца *3* (см. рис. 1), появляется новая линия 2,87, которая может быть отнесена к характеристике β-двухкальциевого силиката. Увеличение содержания окиси хрома сопровождается сравнительным увеличением интенсивности этой линии и уменьшением максимумов, соответствующих трехкальциевому силикату. Появление линии 3,15, достаточно интенсивной в смеси *9*, может быть отнесено за счет возможного образования трехкальциевого дисиликата (C_3S_2).

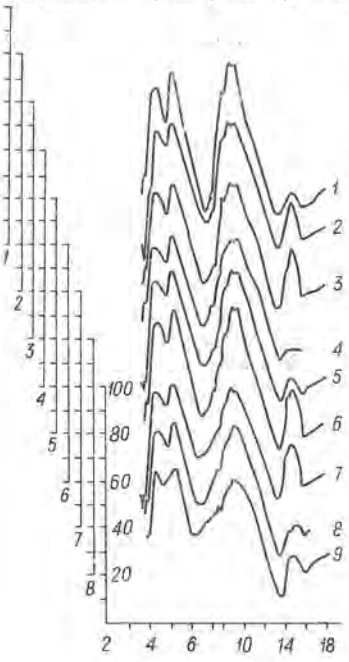


Рис. 2. ИК-спектры поглощения:
1 — чистого трехкальциевого силиката; *2—9* — с добавкой окиси хрома.

ИК-спектры поглощения (см. рис. 2) также свидетельствуют о существенном влиянии окиси хрома на изменения в решетке трехкальциевого силиката в процессе спекания.

Сумма полученных данных позволяет согласиться с некоторыми выводами [1, 4, 5 и др.] о наличии твердых растворов окиси хрома в трехкальциевом силикате, частичном образовании менее насыщенных силикатов кальция, например, β-двухкальциевого силиката, трехкальциевого дисиликата и наличии свободной окиси кальция. Количественное содержание последней в полученных нами пробах трехкальциевого силиката невелико (см. табл. 1) даже в случае 3%-ного содержания окиси хрома в обожженной смеси. Вместе с тем наличие свободной извести в спеках нами обнаружено уже при содержании 0,2% Cr_2O_3 в смеси. Следует считать, что образование низкоосновных соединений кальция с двуокисью кремния происходит даже в случае минимальной введенной добавки. Но процент этих соединений увеличивается соответственно увеличению содержания Cr_2O_3 в смеси.

Таблица 2

№ смеси	Содержание связанной воды (в %) через			
	3 сут.	7 сут.	28 сут.	3 мес.
1	6,28	7,37	8,52	10,54
2	6,59	7,45	8,63	11,36
3	6,83	7,78	8,70	11,26
4	7,07	7,52	8,50	11,16
5	6,81	7,23	8,70	11,24
6	7,23	8,23	9,87	11,36
7	5,20	6,44	7,93	10,17
8	3,77	5,43	7,64	9,06
9	4,33	5,41	7,32	9,03

Скорость гидратации определена в различные сроки твердения. Результаты приведены в табл. 2. Количество связанной воды в образцах, содержащих Cr_2O_3 от 0,0 до 1,0%, меняется незначительно во все сроки твердения. С увеличением содержания Cr_2O_3 достаточно заметно снижение количества связанной воды.

Это обстоятельство согласуется с возможным присутствием силикатов, содержащих пониженное количество окиси кальция.

Механическая прочность образцов при сжатии приведена в табл. 3.

Прочность образцов без добавки выше и со временем эта разница в прочности увеличивается. Существенно влияет добавка Cr_2O_3 и на сроки схватывания (табл. 4). С возрастанием содержания Cr_2O_3 в образцах время конца схватывания постепенно увеличивается.

Таблица 3

№ смеси	Предел прочности при сжатии, кг/см² (образцы 1,41×1,41, раствор 1 : 3) через			
	3 сут.	7 сут.	28 сут.	3 мес.
1	21,0	30,2	40,6	69,8
2	19,0	22,0	28,4	44,4
3	18,6	21,6	28,0	44,2
4	18,4	22,6	28,4	44,0
5	17,8	26,6	31,6	46,0
6	20,0	25,0	31,2	49,0
7	16,7	24,4	28,0	37,0
8	14,0	24,0	26,8	35,0
9	16,7	19,0	22,6	33,2

Таблица 4

Номера смесей	Сроки схватывания	
	начало	конец
1	1 ч 05 мин	4 ч 00 мин
2	1 20	4 30
3	1 30	4 35
4	1 45	4 40
5	1 55	4 45
6	1 50	5 20
7	1 30	6 20
8	1 35	7 20
9	1 35	7 50

На кривых ДТА гидратированных проб трехкальциевого силиката во всех случаях имеются эндотермические эффекты с максимумами при 140—170° С, соответствующими удалению воды, при 460—525° С, соответствующими наличию гидроокиси кальция.

Просмотром в электронном микроскопе также подтверждается наличие частиц гидроокиси кальция, обнаруживается углекислый кальций наряду с основной массой скоплений гидросиликатов.

ВЫВОДЫ

Присутствие окиси хрома в сырьевой смеси углекислого кальция и кремнезема, соответствующей составу трехкальциевого силиката, в процессе обжига приводит к образованию не только твердых растворов C_3S и Cr_2O_3, но и некоторых количеств менее насыщенных окисью кальция силикатов (β-двухкальциевого силиката, трехкальциевого дисиликата), а также свободной окиси кальция. Содержание последней увеличивается соответственно увеличению количества введенной в смесь окиси хрома.

В процессе гидратации и твердения продуктов обжига, подвергавшихся закалке в воде, наблюдается снижение количества связанной воды и механической прочности при увеличении количества окиси хрома более 1% в исходной сырьевой смеси. Это обстоятельство можно объяснить разбавлением трехкальциевого силиката силикатами, менее насыщенными окисью кальция. Влияние окиси хрома и, вероятно, других примесей в клинкерно-цементных минералах, а следовательно, и в цементном клинкере во многом зависит от условий обжига сырьевой смеси и охлаждения продуктов обжига. При производстве цветных цементов введение 1% окиси хрома в сырьевую смесь позволит получить достаточно яркий зеленый цвет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. В. Джеффери. Третий международный конгресс по химии цемента. М., Госстройиздат, 1958.
2. Н. А. Торопов, А. И. Бойкова. В кн.: «Новое в химии и технологии цемента». М., Стройиздат, 1962.
3. М. М. Сычев, В. И. Корнеев, Н. Ф. Федоров. Алит и белит в портланд-цементном клинкере. М., Стройиздат, 1965.
4. М. М. Сычев, В. И. Корнеев, Л. М. Карпова. Тр. Гипроцемента. М.— Л., 1963 (вып. 28), 1964 (вып. 29).
5. М. М. Сычев, В. И. Корнеев. Ж. прикл. хим. 1964, № 10.
6. Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. В кн.: «Новое в химии и технологии цемента». М., Стройиздат, 1962.

Ю. М. БУТТ, В. В. ТИМАШЕВ, В. Е. КАУШАНСКИЙ

(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)

О СОСТАВЕ И СВОЙСТВАХ АЛИТА

В настоящее время можно считать установленным, что алит портландцементного клинкера представляет собой трехкальциевый силикат, содержащий некоторые примеси. Основными из них являются MgO и Al_2O_3. Наличие в решетке трехкальциевого силиката окисей магния и алюминия установлено уже давно.

Гуттманн и Гилле [1] нашли, что алит имеет следующий молекулярный состав: $3CaO \cdot SiO_2 \cdot 0{,}04MgO \cdot 0{,}02Al_2O_3$. Неясным до настоящего времени является количество MgO и Al_2O_3, внедряющихся в решетку трехкальциевого силиката, и тип изоморфного замещения, имеющего место при образовании алита. Поэтому в технической литературе термином «алит» обозначают часто различные составы: $54CaO \cdot 16SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$ [2], $51CaO \cdot 16SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$ [3, 4] и некоторые другие. Существует мнение, что трехкальциевый силикат может включать в свой состав до 2,2% MgO и 1,0% Al_2O_3 [5].

Нами был проведен синтез алита трех составов: $54CaO \cdot 16SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$ (А-1), $51CaO \cdot 16SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$ (А-2) и $54CaO \cdot 18SiO_2 \cdot 0{,}40Al_2O_3 \cdot 2{,}26MgO$ (А-3) из расчета $3CaO \cdot SiO_2 + 2{,}2MgO + 1{,}0Al_2O_3$. Синтез А-2 и А-3 проводился двукратным обжигом при 1500° С, а состав А-1 обжигался четыре раза при этой же температуре. Содержание свободной окиси кальция в готовых минералах составляло: в минерале А-1—3,85%, в минерале А-2—0,44%, в минерале А-3—0,39%. Как следует из приведенных данных, в минералах А-2 и А-3 CaO усваивается практически полностью, в то время как в минерале А-1 значительное количество ее оказывается в свободном состоянии.

Полученные минералы были исследованы с помощью микроскопического, дифференциально-термического и рентгеноструктурного методов анализа. Определение показателей светопреломления синтезированных минералов иммерсионным методом позволило установить, что показатели светопреломления Ng одинаковы у всех минералов и равны 1,724, а Np минерала А-1 (1,720) немного отличается от показателей Np двух других минералов (1, 716). Показатели преломления синтезированных минералов оказались близкими к показателям преломления алита заводских клинкеров. Микроскопическое исследование минералов в проходящем свете позволило установить, что по характеру поляризационной окраски наиболее близок к алиту минерал А-1. Минералы А-2 и А-3 имеют несколько более светлую окраску. Кроме того, кристаллы минерала А-3 в поляризованном свете обладают многоцветностью, подобной плеохроизму.

Результаты рентгеновского исследования приведены на рис. 1. Для сравнения здесь же приведена рентгенограмма клинкера Николаевского цементного завода, обогащенного алитом. Сравнение соответствующих рентгенограмм показывает, что почти все линии, характерные для рентгенограмм синтезированных минералов, присутствуют и на рентгенограмме клинкера. Кроме того, на рентгенограмме минерала А-1 присутствуют аналитические линии CaO (2,41 и 1,69Å). Однако ни на одной из рентгенограмм нет линий окиси магния. Пики, лежащие между 51—53° 2θ(1,761Å) и 29—31° 2θ (3,04Å), на всех рентгенограммах являются одиночными. Это говорит о том, что все минералы имеют решетку алита, однако у минерала А-3 большинство межплоскостных расстояний оказываются уменьшенными (см. рис. 1). Кроме того, на рентгенограмме этого же минерала пик, соответствующий $d = 2{,}76$ Å, по интенсивности меньше, чем пик, относящийся к $d = 2{,}74$ Å, в то время как на остальных рентгенограммах наблюдается обратная картина.

Как известно, алит обладает моноклинной симметрией и при 800°С его симметрия изменяется до тригональной. Этому превращению соответствует эндотермический эффект на кривой ДТА. Результаты дифференциально-термического анализа синтезированных минералов свидетельствуют о том, что ни один из них не обнаружил никаких полиморфных превращений. Это могло быть обусловлено одной из следующих двух причин. Во-первых, возможно, что полученный нами алит обладает не моноклинной, а более высокой симметрией (тригональной или гексагональной). В этом случае полученные образцы не должны претерпевать полиморфных превращений. Во-вторых, возможно, что алит все же обладает моноклинной симметрией, но в результате быстрого охлаждения спеков минералов А-1, А-2 и А-3 произошла стабилизация высокотемпературной модификации, имеющей более высокую симметрию (тригональную или близкую к ней). В этом случае также возможно отсутствие полиморфных превращений. С целью уточнения полученных данных был проведен дополнительный нагрев синтезированных минералов при 1300° С в течение 2 *ч*, который изменил характер их поведения в процессе дифференциально-термического анализа.

Как следует из приводимых на рис. 2 данных, все минералы имеют эндотермические эффекты, хотя и довольно слабые, что свидетельствует о наличии полиморфных превращений в системах. Эффект при 450°С на кривой ДТА минерала А-1 следует, очевидно, приписать потере гидратной воды поверхностью зерен свободной CaO, а эффект при 690°С —β—α^1 превращению $2CaO \cdot SiO_2$. За время обжига при 1300° С, по-видимому, нарушается стабилизация высокотемпературной модификации и происходит восстановление моноклинной симметрии минералов. Таким образом, следует полагать, что алит, полученный при спокойном режиме обжига, обладает моноклинной симметрией, при более же резком охлаждении спеков возможна стабилизация алита в более высокотемпературной модификации.

Из результатов рентгеноструктурного и микроскопического исследований минералов следует сделать заключение о том, что наиболее близок по свойствам к алиту промышленных клинкеров минерал А-1, а наименее близок — минерал А-3.

Характер эндотермических эффектов на кривых ДТА минералов (эффекты при 800°) одинаков и объясняется моноклинно-тригональным превращением. Следовательно, любой из синтезированных минералов по этому признаку может быть признан за алит.

В минерале А-1 обнаружено также значительное количество свободной CaO. Если учесть степень определяемости CaO, обожженной при

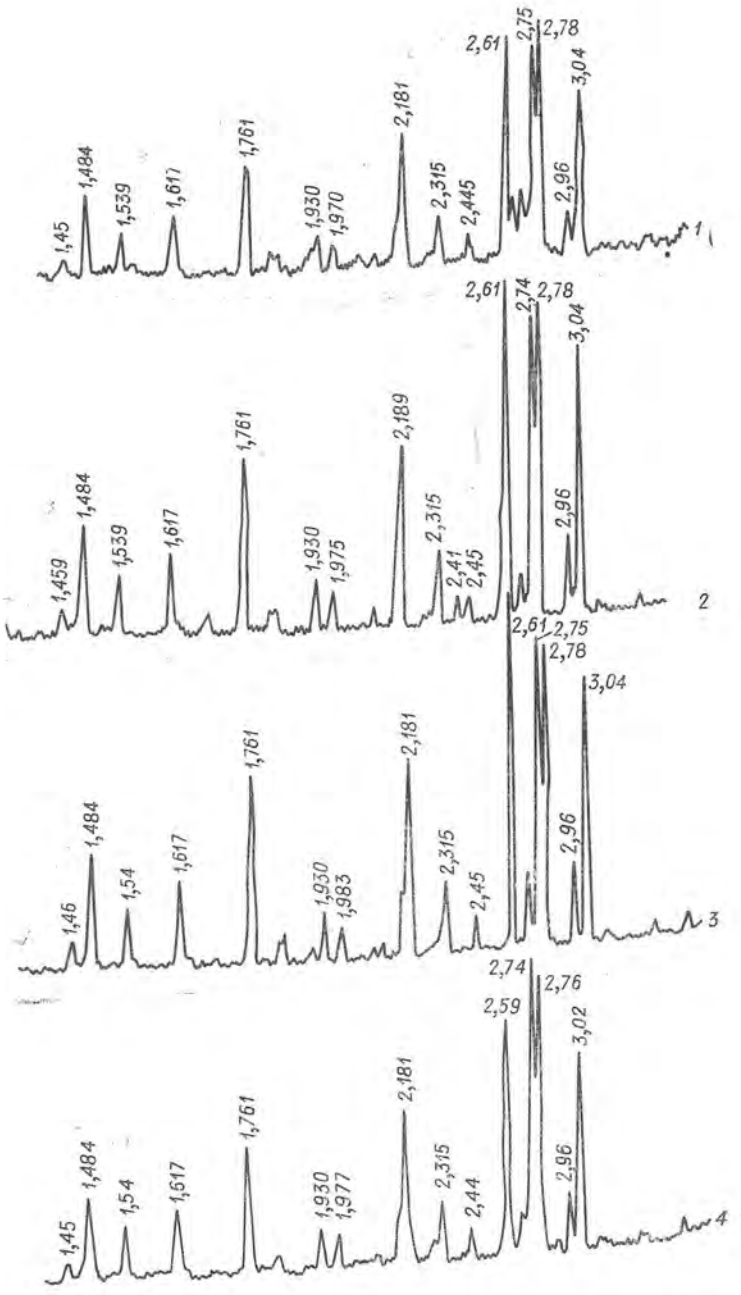


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных минералов:
1 — клинкер Николаевского завода; *2* — минерал А-1; *3* — минерал А-2; *4* — минерал А-3.

1500°С (а она определяется с помощью этилоглицератного метода неполностью), то содержание свободной окиси кальция составит 4,11%. Утверждение некоторых авторов [3, 4, 6] о том, что ее появление вызвано ионным обменом $Ca^{2+} \rightleftarrows Mg^{2+}$, не совсем справедливо. Если исключить из состава $54CaO \cdot 16SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$ свободную CaO, то получится состав $51CaO \cdot 16SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$. Разница в содержании CaO равна 3 молям. Эти три моля выделяются из каждых 18 молекул соединения $3CaO \cdot SiO_2$. Однако, как следует из формулы $54CaO \cdot 16SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$, на эти 18 молекул приходится всего одна молекула MgO. Ясно, что один ион Mg^{2+} не в состоянии заместить сразу 3 иона Ca^{2+}. Отсутствие свободной окиси кальция в минералах А-2 и А-3 подтверждает высказанное положение. Появление свободной окиси кальция при синтезе минерала А-1 можно объяснить следующим образом.

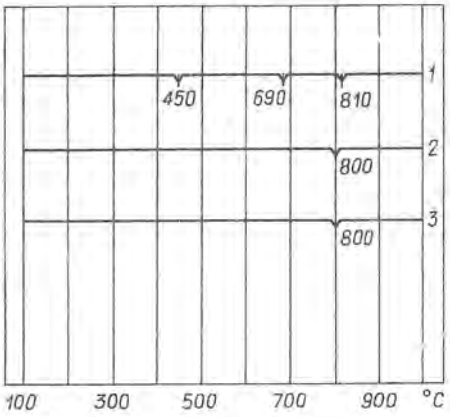


Рис. 2. Термограммы синтезированных минералов:
1 — минерал А-1; *2* — минерал А-2; *3* — минерал А-3.

При развитии процессов минералообразования вначале образуется трехкальциевый алюминат, который входит в виде твердого раствора в решетку $3CaO \cdot SiO_2$. В результате в составе А-1 содержится 2,47% окиси алюминия, которое связывает до трехкальциевого алюмината 4,07% CaO. Количество SiO_2, замещаемое в трехкальциевом силикате окисью алюминия, составляет 2,92%, которые связывают 8,18 CaO до образования $3CaO \cdot SiO_2$. Таким образом, при замене в 18 молекулах трехкальциевого силиката $2SiO_2$ на Al_2O_3 количество связываемой окиси кальция уменьшается на 4,11%. Именно, это количество CaO остается неусвоенным при синтезе минерала состава А-1. Следовательно, в формуле алита, предложенной Джеффри, основность действительно завышена, но причина этого кроется не в наличии MgO, поскольку MgO преимущественно входит в междуузлия решетки трехкальциевого силиката, а не вытесняет CaO.

Таблица 1

Относительные количества свободной CaO в минералах после термической обработки (в %)

Минерал	Температура, °С				
	20	1000	1100	1200	1300
А-1	100	78,70	109,09	107,79	82,60
А-2	100	236,36	850,00	565,90	103,18
А-3	100	182,05	558,97	610,25	58,20

Была исследована стабильность синтезированных минералов при сравнительно низких температурах. Для этой цели минералы выдерживались при температурах 1000, 1100, 1200 и 1300°С в течение 1 *ч*. В полученных пробах определялось содержание свободной окиси кальция. Если принять ее начальное содержание в минералах за 100%, то получим следующие относительные количества CaO в минералах после термообработки (табл. 1).

Полученные данные показывают, что наиболее стабилен минерал А-1. Максимальная степень распада минерала А—2 наблюдается при 1100°С, что хорошо согласуется с данными Лохера [3,4].

Синтезированные минералы измельчались до удельной поверхности 3000 $см^2/г$, после чего исследовалась их гидратационная активность. Для всех минералов В/Ц принималось равным 0,33. Параллельно аналогичные опыты проводились с чистым трехкальциевым силикатом при том же В/Ц. Результаты физико-химических испытаний приведены в табл. 2, откуда видно, что прочность образцов из алита любого состава выше прочности образцов из чистого трехкальциевого силиката. Однако имеется некоторая оптимальная концентрация твердого раствора. Приведенные в табл. 3 результаты исследования скорости гидратации образцов по методу определения химически связанной воды показывают, что и скорость гидратации у алита выше, чем у чистого трехкальциевого силиката.

Таблица 2

Прочность при сжатии (в $кг/см^2$) гидратированных образцов минералов в различные сроки твердения

Минерал	1 сут.	3 сут.	7 сут.	28 сут.
А-1	167	496	579	903
А-2	197	530	727	725
А-3	129	417	676	725
$3CaO \cdot SiO_2$	76	204	358	525

Таблица 3

Скорость гидратации образцов минералов

Минерал	Потери при прокаливании,%			
	1 сут.	3 сут.	7 сут.	28 сут.
А-1	10,90	14,06	15,49	18,50
А-2	10,90	14,44	15,85	18,44
А-3	9,84	12,86	15,39	17,59
$3CaO \cdot SiO_2$	9,61	10,33	13,25	15,79

Причина этого, на наш взгляд, заключается в различии строения кристаллических решеток исходных фаз. При образовании алита из трехкальциевого силиката происходит замещение двух ионов Si^{4+} двумя ионами Al^{3+}, сопровождающееся изменением положения одного из двух вновь образующихся алюмокислородных тетраэдров AlO_4^{5-}. Ион Mg^{2+} внедряется в одну из пустот решетки для компенсации зарядов. За счет внедрения иона Mg^{2+} перераспределяется электронная плотность в решетке. Электронная оболочка иона кислорода из алюмокислородного тетраэдра смещается под влиянием иона Mg^{2+}, поскольку при замещении Si^{4+} на Al^{3+} появляется необходимость в дополнительной связи, которая направлена к иону Mg^{2+}. Перераспределение электронной плотности в решетке приводит к еще большему искажению электростатического поля. На увеличение гидратационной активности алита влияет также то обстоятельство, что один из алюмокислородных тетраэдров смещается. При этом у одной части ионов Ca^{2+} должно происходить увеличение расстояния Ca — O, у другой — уменьшение, за счет чего создаются напряженные связи, разрыв которых облегчен. Возникающая в решетке алита связь Mg — O имеет меньшую энергию, чем связь Ca — O. Поэтому присоединение воды по этим связям идет легче и гидратация алита происходит более интенсивно. После разрыва связи Mg — O ионы кислорода из алюмокислородных тетраэдров вновь становятся электровалентно ненасыщенными. Поэтому гидратация их идет весьма энергично, что повышает общую степень гидратации алита.

С другой стороны, группировка AlO_4 по геометрическому принципу менее устойчива, чем группировка SiO_4 и легче разрушается под действием воды. Возможность ускоренного разрушения тетраэдра AlO_4^{5-} увеличивается за счет дополнительных напряжений в решетке, возникающих вследствие разницы в ионных радиусах Si^{4+} и Al^{3+}.

Помимо чисто структурных факторов необходимо иметь в виду и энергетический. При гидратации алита и $3CaO \cdot SiO_2$ происходит разру-

шение исходной решетки минерала и создание новой решетки гидросиликата. Чем меньше энергия решетки, тем легче она разрушается под действием воды. Расчеты показали, что энергия решетки алита составляет 5443 *ккал/мол*, в то время как энергия решетки трехкальциевого силиката равна 5640 *ккал/мол*, т. е. $U_{ал} < U_{C_3S}$, что является еще одним фактором, увеличивающим гидратационную активность алита.

Таким образом, различие в активности алита и трехкальциевого силиката обусловлено кристаллохимическими особенностями строения решеток исходных фаз.

ВЫВОДЫ

1. Алит клинкера не имеет постоянного состава, а представляет собой ненасыщенный твердый раствор MgO и Al_2O_3 в трехкальциевом силикате. Он содержит меньше CaO, чем это принято в формуле Джеффри.

2. Гидратационная активность алита выше гидратационной активности чистого трехкальциевого силиката.

3. Различия в активности обусловлены кристаллохимическими особенностями строения кристаллических решеток исходных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Guttmann, F. Gille. Zement, 17, 296, (1928), 18, 1912 (1929).
2. J. W. Jeffery. Acta Crystallogr, 5, 26 (1952).
3. F. W. Locher. Zement — Kalk — Gips, 13, 389 (1960).
4. F. W. Locher. Silikattechnik, II, № 8 (1960).
5. H. Woerman, Th. Hahn, W. Eysel. Zement — Kalk — Gips, 16, № 9, 1963.
6. Ю. С. Малинин, Н. Д. Клиштанис, В. Н. Рязин. Тр. НИИЦемента, вып. 17, 1962.

Ю. С. МАЛИНИН, О. С. ВОЛКОВ, В. П. РЯЗИН
(НИИЦемент, г. Москва)

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРЕХКАЛЬЦИЕВОГО СИЛИКАТА

Изучению структуры и свойств трехкальциевого силиката и алита клинкера посвящено много работ как отечественных, так и зарубежных исследователей [1—11]. Однако до сих пор нет достаточно полного и обоснованного представления о зависимости между структурой и свойствами алита и трехкальциевого силиката. Практически остается не выясненным вопрос о связи структурных, кристаллохимических особенностей $3CaOSiO_2$ со способностью взаимодействия его с водой и свойствами продуктов гидратации. Единой точки зрения на механизм внедрения различных добавок в решетку также не существует. Тем не менее большинство исследователей соглашается с тем, что малые добавки играют важную роль в процессе минералообразования. Наибольшее значение имеют всегда присутствующие в сырье окись алюминия и окись магния. Одни исследователи [1—3] считают, что окись магния образует в трехкальциевом силикате твердый раствор внедрения, другие [4—7], что присутствие MgO в $3CaOSiO_2$ приводит к образованию твердого раствора замещения путем ионного обмена Ca^{2+} на Mg^{2+}.

Более единодушны исследователи при оценке поведения ионов Al в решетке $3CaOSiO_2$, считая, что ионы Al^{3+} замещают ионы кремния Si^{4+}.

Независимыми исследованиями различных ученых [4—7] получены цифры, характеризующие предельное количество входящих в решетку чистого $3CaOSiO_2$ различных окислов, которые для MgO не превышают 2,5% и для Al_2O_3 — 1% *. Однако результаты некоторых авторов [1,9 и др.] не согласуются с этими данными.

Большое внимание освещению результатов исследования, полученных на основе изучения рентгеновских дифракционных картин трехкальциевого силиката и алита, было уделено на IV Международном конгрессе по химии цемента [10].

Целью настоящей работы и явилось экспериментальное уточнение рентгенографических характеристик трехкальциевого силиката в зависимости от вида и состава добавки. Необходимость таких работ вызывается разработкой методики и аппаратуры для автоматизированного количественного фазового анализа клинкера и выяснением связи между кристаллохимическими особенностями алитов в цементах и их прочностными свойствами.

Синтез чистого трехкальциевого силиката из реактивов марки х. ч. производился в лабораторной высокотемпературной печи с карборундо-

* Весовые проценты.

выми нагревателями. Число обжигов ограничивалось условием, чтобы предельное содержание свободной окиси кальция в конечном продукте составляло не более 0,25%, что контролировалось микроскопическим и химическим методами. Добавки в виде MgO (от 0,2 до 5% вес.), Al_2O_3 (от 0,25 до 1%), Fe_2O_3 (от 1 до 3%) и комбинированные добавки при различных сочетаниях указанных окислов, а также P_2O_5 и Na_2O вводились в готовый чистый $3CaOSiO_2$. Температура обжига $3CaOSiO_2$ (чистого и с добавками) равнялась 1500° С. Температура поднималась в среднем на 250° в час, выдержка при максимальной температуре составляла 3 *ч*. Образцы подвергались разному воздушному охлаждению. С целью выяснения влияния режима охлаждения на характеристики $3CaOSiO_2$ часть образцов охлаждалась в ином режиме: от 1500 до 1300° С со скоростью около 10° в минуту. Затем проводилась закалка на воздухе.

Рентгенографическая съемка производилась на дифрактометре УРС-50И со сцинтилляционным счетчиком. Использовалось излучение CuK_α. Режим работы трубки — 37 *кв*, 11 *ма*, щель счетчика — 0,25 × × 8 *мм*, вертикальная расходимость первичного пучка 2°, горизонтальная расходимость — 1,5°. Скорость движения диаграммной ленты в зависимости от поставленной задачи выбиралась в пределах от 360 до 1440 *мм/ч*, постоянная времени — от 2 до 6 *сек*. Положение и интенсивность линий $3CaOSiO_2$ эталонировались по кварцу.

В табл. 1 приводятся рентгенографические характеристики — интенсивность интегральная I_{int} и в максимуме I_{max}, полуширина — угловая ширина на половине высоты — $\frac{h}{2}$ и положение 2θ линий $(\bar{4}01) + (2\bar{2}1) + (221)$, $(402) + (2\bar{2}2) + (22\bar{2})$ и $(\bar{6}20) + (620) + (040)$ трехкальциевого силиката [11], которые могут быть использованы при определении количества алита в клинкере рентгеновским методом. Этим линиям соответствуют межплоскостные расстояния 3,03 Å, 2,98 Å и 1,76 Å соответственно. В дальнейшем для краткости они обозначены одной тройкой индексов. Например, триплет $(\bar{6}20) + (620) + (040)$ обозначим как (040). Значения J_{int} и J_{max} даны в процентах к наблюдаемым у соответствующих линий чистого $3CaOSiO_2$. Определение отношения I_{int} и I_{max} линий чистого модифицированного добавками $3CaOSiO_2$ произведено с точностью ±4 и ±2% соответственно. При сравнении приводимых в табл. 1 результатов необходимо также учитывать, что введение в чистый $3CaOSiO_2$ одиночных и комбинированных добавок с последующей термической обработкой может приводить к образованию некоторых количеств новых фаз (феррит кальция, алюмоферриты кальция, CaO, $3CaO \cdot Al_2O_3$, $2CaOSiO_2$), т. е. к уменьшению содержания трехкальциевого силиката в пробе. Введение одиночной добавки MgO от (0,2 до 5%) не приводило к появлению новых фаз, кроме окиси магния, начиная с 2% ее добавки. Это заставляет предположить, что при условии быстрого охлаждения образцов от 1500° С внедрение окиси магния в кристаллическую решетку трехкальциевого силиката не влечет за собой разрушения основного структурного мотива последней, хотя в тонкой структуре происходят изменения, что подтверждается изменением рентгенографических характеристик линий (табл. 1, 2).

В зависимости от количества добавки MgO изменяется соотношение интенсивности линий. Особенно ярко это проявляется для линий (009) и (405). Если у чистого $3CaO \cdot SiO_2$ и C_3S-фазы с 0,2 и 0,4% MgO самой интенсивной является линия (009), то, начиная с 0,6% добавки MgO и выше, наиболее интенсивной становится линия (405). Причем изменение соотношения интенсивностей перестает наблюдаться (в пределах ошибки измерения) при добавках MgO в интервале 1,8—2,0%, (табл. 2).

№ образца	Добавка	Количество, %	$(\bar{4}01)+(2\bar{2}1)+(221)$				$(40\bar{2})+$
			I_{max}, %	I_{int}, %	$h/2$	2θ центра $h/2$	I_{max}, %
1	Чистый	—	100,0	100,0	27	29°23	100,0
2	MgO	0,2	104,0	101,0	26	29 23	100,0
3	MgO	0,4	112,0	100,0	23	29 24	107,0
4	MgO	0,6	127,0	99,0	20	29 25	121,0
5	MgO	0,8	124,0	103,0	19	29 25	123,0
6	MgO	1,0	130,0	102,0	19	29 25	122,0
7	MgO	1,2	125,0	103,0	19	29 26	118,0
8	MgO	1,4	131,0	99,0	18	29 26	122,0
9	MgO	1,6	140,0	100,0	17	29 26	135,0
10	MgO	1,8	144,0	97,0	16	29 26	127,0
11	MgO	2,0	148,0	97,0	15	29 26	139,0
12	MgO	2,2	146,0	101,0	15	29 26	135,0
13	MgO	3,0	138,0	98,0	16	29 26	128,0
14	MgO	4,0	138,0	96,0	16	29 26	128,0
15	MgO	5,0	137,0	96,0	16	29 26	130,0
16	Al_2O_3	0,25	102,0	98,0	25	29 21	101,0
17	Al_2O_3	0,5	115,0	93,0	20	29 21	104,0
18	Al_2O_3	0,75	112,0	85,0	18	29 19	103,0
19	Al_2O_3	1,00	116,0	85,0	16	29 20	103,0
20	Fe_2O_3	1,00	105,0	84,0	19	29 22	100,0
21	Fe_2O_3	2,00	102,0	84,0	19	29 22	100,0
22	Fe_2O_3	3,00	100	83,0	19	29 24	96,0
23	MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3	2,5; 1,0; 1,0	129	87,0	15	29 28	113,0
24	MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3	2,5; 2,0; 1,0	126	83,0	15	29 25	112,0
	Медленное охлаждение						
25	MgO, Al_2O_3, Na_2O	2,5; 1,0; 0,4	128	81,0	15	29 29	115,0
26	MgO, Al_2O_3, Na_2O	2,5; 1,0; 0,4	111	72,0	15	29 27	100,0
27	MgO, Al_2O_3, P_2O_5	2,5; 1,0; 0,5	140	87,0	14	29 29	120,0
28	MgO, Al_2O_3, P_2O_5	2,5; 1,0; 0,5	132	79,0	15	29 25	115,0
29	MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3 Na_2O, P_2O_5	1,0; 0,5 0,5; 0,4; 0,5	128	102,0	20	29 25	120,0
30	MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3 Na_2O, P_2O_5	1,0; 0,5 0,5; 0,4; 0,5	126	93,0	20	29 24	110,0

Добавки окиси магния в количестве до 2% не вызывают полной стабилизации моноклинной формы трехкальциевого силиката, что можно легко проследить по изменению профиля линий (рис. 1) и других рентгенографических характеристик. С увеличением количества добавки возрастает интенсивность линий в максимуме с одновременным уменьшением их полуширины до определенного предела.

Положение линий изменяется в сторону уменьшения межплоскостного расстояния (увеличения угла θ), что свидетельствует об уменьшении параметров решетки и подтверждает более ранние исследования [2]. Начиная с 2% добавки MgO и выше (до 5%), изменение интенсивности в максимуме, ширины линий и их положения не наблюдается. Предел вхождения ионов в решетку трехкальциевого силиката характеризуется величиной, близкой к 2% MgO. Интегральная интенсивность линий $(\bar{4}01)$ и (040) в пределах ошибки измерения и с учетом введенной добавки остается постоянной независимо от количества добавки окиси магния.

В образцах с 3—5%-ной MgO появлялась свободная окись магния,

Таблица 1

линий трехкальциевого силиката

(222) + (222)		(620) + (620) + (040)				(620)		(620)		(040)	
I_{int}, %	$h/2$	I_{max}, %	I_{int}, %	$h/2$	$2\theta_{max}$	I_{max}, %	$2\theta_{max}$	I_{max}, %	$2\theta_{max}$	I_{max}, %	$2\theta_{max}$
100,0	21	100,0	100,0	43	51°41	100	51°52	100	51°37	100	51°21
100,0	21	101,0	101,0	43	51 41	101	51 52	97	51 39	92	51 22
105,0	18	116,0	102,0	39	51 42	124	51 50	105	51 41	87	51 26
107,0	15	146,0	101,0	34	51 47	152	51 48	129	51 43	90	51 31
114,0	16	146,0	106,0	32	51 47	159	51 49	140	51 45	94	51 32
111,0	16	148,0	102,0	32	51 47	154	51 50	138	51 46	94	51 33
116,0	16	139,0	101,0	31	51 48	142	51 52	135	51 48	93	51 34
109,0	15	151,0	101,0	29	51 49	153	51 50	133	51 45		
121,0	15	156,0	101,0	24	51 50	170	51 49	159	51 41		
110,0	15	164,0	96,0	23	51 50	164	51 49	158	51 41		
118,0	14	171,0	97,0	22	51 50	173	51 50	168	51 41		
110,0	15	164,0	96,0	22	51 50	165	51 49	167	51 41		
102,0	14	168,0	101,0	23	51 51						
102,0	15	170,0	94,0	23	51 50						
100,0	15	168,0	97,0	23	51 51						
98,0	20	108,0	102,0	41	51 40						
100,0	17	124,0	97,0	34	51 40						
90,0	17	132,0	97,0	31	51 39						
89,0	15	144,0	96,0	27	51 40						
87,0	15	121,0	99,0	32	51 42						
85,0	15	119,0	93,0	32	51 42						
89,0	15	106,0	89,0	31	51 43						
97,0	14	162,0	85,0	22	51 57						
80,0	13	160,0	85,0	20	51 48						
75,0	13	156,0	78,0	22	51 58						
82,0	13	132,0	73,0	21	51 52						
70,0	13	165,0	92,0	21	51 56						
87,0	13	163,0	86,0	21	51 49						
106,0	18	148,0	98,0	29	51 49						
80,0	16	142,0	98,0	31	51 47						

о чем свидетельствовало увеличение интенсивности линии 2,10 Å (200) периклаза. Следствием этого, по-видимому, является некоторое снижение интенсивности линий силиката, содержащего более 2% MgO.

Рентгенографически обнаруживаемой, т. е. кристаллической, окиси кальция нет в образцах при любой добавке MgO в пределах чувствительности метода (0,4—0,6% CaO) по линии 2,39 Å для данных образцов. Это подтверждено результатами химического анализа. Возможно, что вытесненные магнием ионы Ca^{2+} при резком охлаждении (закале) в нашем случае не успевают выйти из решетки и образовать самостоятельную фазу и задерживаются в пустотах решетки, образуя своего рода твердый раствор внедрения, устойчивый при низкой температуре. С другой стороны, известен ряд факторов, свидетельствующих в пользу образования твердого раствора замещения [4, 6]. Уменьшение размеров решетки трехкальциевого силиката в присутствии возрастающего количества окиси магния можно объяснить различием ионных радиусов Ca^{2+} (1,04 Å) и Mg^{2+} (0,74 Å). При введении окиси магния отмечается появление новых отражений с $d = 2{,}68$ Å, 2,49 Å и 1,68Å, которых нет на рентгенограмме чистого

Таблица 2

Изменение интенсивности линий чистого $3CaO \cdot SiO_2$ и $3CaO \cdot SiO_2$ с добавками в максимуме (за 100 принята линия (405)

№ образца	$3CaO \cdot SiO_2$		(hkl) dÅ					
	Добавки	Количество, %	$(\bar{6}01)+(22\bar{1})+(221)$ 3,03Å	$(402)+(\bar{3}22)+(\bar{2}22)$ 2,98Å	(009) 2,77Å	$(404)+(\bar{2}24)+(224)$ 2,73Å	$(\bar{4}04)+(\bar{2}24)+(\bar{2}24)$ 2,60Å	$(040)+(\bar{1}20)+(\bar{6}20)$ 1,76Å
			J % отн.					
1	Чистый	—	55,0	19,0	106,0	68,0	100,0	28,0
2	MgO	0,2	59,0	20,0	108,0	72,0	100,0	29,0
3	MgO	0,4	65,0	21,0	104,0	78,0	100,0	35,0
4	MgO	0,6	70,0	22,0	94,0	84,0	100,0	41,0
5	MgO	0,8	68,0	20,0	94,0	84,0	100,0	41,0
6	MgO	1,0	69,0	22,0	93,0	81,0	100,0	40,0
7	MgO	1,2	69,0	21,0	89,0	79,0	100,0	39,0
8	MgO	1,4	68,0	20,0	78,0	75,0	100,0	40,0
9	MgO	1,6	70,0	21,0	75,0	75,0	100,0	40,0
10	MgO	1,8	73,0	22,0	78,0	79,0	100,0	42,0
11	MgO	2,0	71,0	21,0	77,0	78,0	100,0	42,0
12	MgO	2,2	74,0	22,0	78,0	78,0	100,0	42,0
13	MgO	3,0	70,0	21,0	78,0	77,0	100,0	42,0
14	MgO	4,0	72,0	21,0	78,0	77,0	100,0	43,0
15	MgO	5,0	71,0	22,0	78,0	76,0	100,0	43,0
16	Al_2O_3	0,25	62,0	20,0	105,0	75,0	100,0	33,0
17	Al_2O_3	0,5	70,0	22,0	102,0	87,0	100,0	38,0
18	Al_2O_3	0,75	72,0	22,0	103,0	94,0	100,0	44,0
19	Al_2O_3	1,00	75,0	22,0	102,0	100,0	100,0	45,0
20	Fe_2O_3	1,00	67,0	21,0	105,0	83,0	100,0	40,0
21	Fe_2O_3	2,00	66,0	21,0	108,0	86,0	100,0	39,0
22	Fe_2O_3	3,00	65,0	20,0	110,0	84,0	100,0	38,0
23	MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3	2,5; 1,0; 1,0;	73,0	21,0	110,0	87,0	100,0	45,0
24	MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3	2,5; 1,0; 1,0	73,0	21,0	102,0	90,0	100,0	45,0
25	MgO, Al_2O_3, Na_2O	2,5; 1,0; 0,4	73,0	22,0	94,0	86,0	100,0	45,0
26	MgO, Al_2O_3, Na_2O	2,5; 1,0; 0,4	71,0	21,0	102,0	90,0	100,0	42,0
27	MgO, Al_2O_3, P_2O_5	2,5; 1,0; 0,5	77,0	22,0	94,0	88,0	100,0	47,0
28	MgO, Al_2O_3, P_2O_5	2,5; 1,0; 0,5	74,0	22,0	87,0	90,0	100,0	46,0
29	MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3 Na_2O, P_2O_5	1,0; 0,5; 0,5; 0,4; 0,5	68,0	21,0	87,0	81,0	100,0	39,0
30	MgO, Al_2O_3 Fe_2O_3 Na_2O, P_2O_5	1,0; 0,5; 0,5; 0,4; 0,5	68,0	20,0	95,0	86,0	100,0	39,0

$3CaOSiO_2$ и интенсивность которых возрастает с увеличением добавки MgO. Индецирование линий рентгенограмм на основе литературных данных [11] показывает, что как и другим линиям $3CaOSiO_2$, модифицированным добавкой MgO, новым линиям с достаточной точностью могут быть приписаны индексы моноклинной решетки: для линии 2,49 Å — (0010), 2,68 Å — (026) и 1,68 Å — (044).

Появление новых отражений, а также изменение соотношения интенсивностей наиболее сильных линий (табл. 2) показывает, что в присутствии MgO в решетке трехкальциевого силиката изменяются структурные соотношения с распределением ионов Mg^{2+} в определенном кристаллографическом порядке. В то же время неизменность общего вида рентгенограмм при переходе от триклинного $3CaOSiO_2$ к моноклинной форме твердого раствора говорит о сохранении основного атомного мотива структуры минерала. Ионы магния, располагаясь в определенном кристаллографическом порядке, замещают ионы кальция, а не располагаются статистически в решетке.

Следует отметить, что наряду с плавным изменением наблюдаются

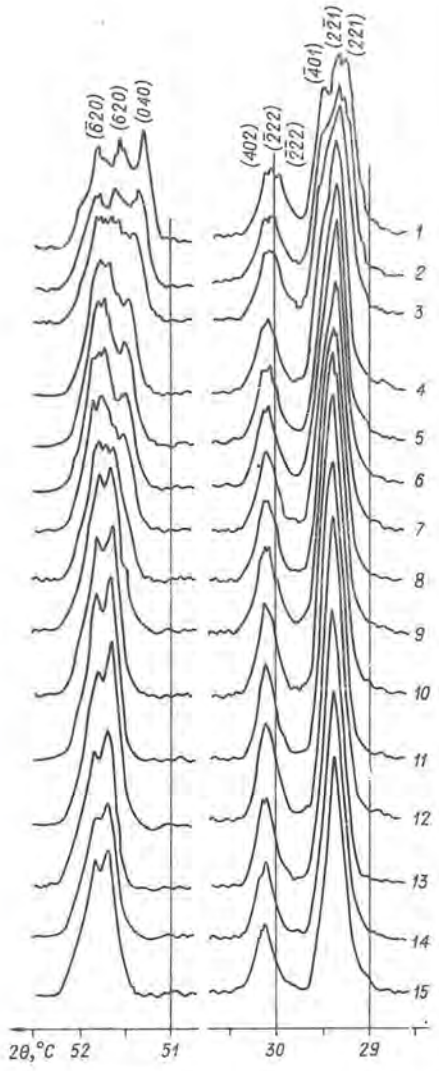


Рис. 1. Кинетика изменения профиля линий (401) + (221) + (221); (402) + + (222) + (222) и (040) + (620) + (620) с увеличением количества добавки MgO:

1 — чистый $3CaO \cdot SiO_2$; *2—12* — с добавкой от 0,2 до 2—2% MgO; *13, 14, 15* — с добавкой 3, 4 и 5% MgO.

резкие переходы рентгенографических характеристик в районе 0,4—0,6% и 1,4—1,6% добавки MgO, что согласуется с данными о наличии трех фаз трехкальциевого силиката: двух в триклинной симметрии T_I и T_{II} и одной M_I — в моноклинной с двумя переходами T_I — T_{II} при 0,55% MgO и T_{II} — M_I при 1,45% MgO [6]. Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом: при

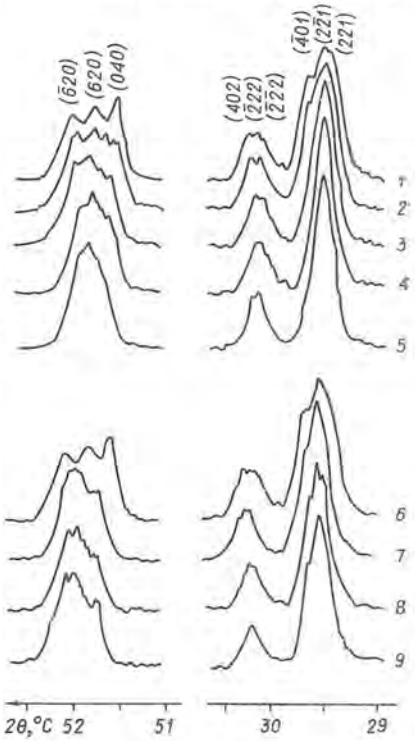


Рис. 2. Профиль линий $3CaO \cdot SiO_2$, содержащего Al_2O_3 и Fe_2O_3:

1, 6 — чистый $3CaO \cdot SiO_2$; *2—5* — с добавкой 0,25; 0,5; 0,75 и 1,0% Al_2O_3; *7—9* — с добавкой 1, 2 и 3% Fe_2O_3 соответственно

комнатной температуре в области 0—0,5% MgO устойчива триклинная фаза T_I трехкальциевого силиката, между 0,5—1,5% MgO — фаза T_{II} и от 1,5 до 2% MgO — моноклинная фаза M_I. Изменение рентгенографических характеристик ($I_{max}\frac{h}{2}$, 2θ) внутри каждой области носит непрерывный характер и, следовательно, внедрение MgO также происходит непрерывно. Вблизи точек перехода (0,5 и 1,5% MgO) возможно существование обеих фаз, что подтверждается при рассмотрении профиля линии (040) (рис. 1). Однако здесь необходимо более строгое исследование. Графики изменения

положения линии в области фазы M_I (1,5—2,0% MgO) приближаются к верхней границе растворимости и характеризуются малым наклоном (в пределах ошибки определения не изменяются).

Таким образом, для стабилизации при комнатной температуре моноклинной формы трехкальциевого силиката при резком охлаждении от 1500° С необходимо 1,5% MgO, а для получения насыщенного твердого раствора состава $(Ca_{1-x}Mg_x)_3SiO_5$, где $x=0{,}038$, достаточно 2% MgO.

Добавка окиси алюминия к трехкальциевому силикату также приводит к изменению его решетки. Данные табл. 1 показывают, что увеличение количества добавки окиси алюминия от 0,25 до 1% вызывает постепенное уменьшение полуширины и увеличение интенсивности линий в максимуме. Некоторое снижение интегральной интенсивности линий трехкальциевого силиката, наблюдаемое с увеличением добавки Al_2O_3, мы объясняем уменьшением валового содержания силиката в пробе, что, по-видимому, вызвано связыванием части окиси алюминия в $3CaO \cdot Al_2O_3$ и подтверждается появлением слабого отражения (440) с $d = 2{,}70$ Å.

Растворение окиси алюминия в $3CaO \cdot SiO_2$ мало влияет на положение линий, а следовательно, и на размеры кристаллической решетки. Можно сказать, что в пределах ошибки измерения смещение линий $(\bar{4}01)$ и (040) не наблюдалось. Профиль линий трехкальциевого силиката с добавкой Al_2O_3 изменяется (рис. 2), причем линия (040) при добавке в 1% Al_2O_3 приобретает вид одиночного пика в отличие от дуплета, наблюдающегося при добавке 2—5% MgO. Особенностью рентгенограммы $3CaO \cdot SiO_2$ с добавкой максимального количества Al_2O_3, по сравнению с рентгенограммами, полученными при добавках 1,5—5% MgO, является отсутствие достаточно ясно выраженных линий с $d = 1{,}68$ Å и 2,49 Å. В связи с приведенными выше фактами естественно предположить, что структурные связи в решетке $3CaO \cdot SiO_2$ с Al_2O_3 отличны от связей при добавке MgO. Размещение точек на графиках интенсивностей в максимуме наиболее сильных линий и изменение рентгенографических характеристик линий $(\bar{4}01)$, (402) и (040) трехкальциевого силиката с добавкой Al_2O_3 позволяет в области 0,5% Al_2O_3 отметить переломы и даже скачки. Однако в связи с малым количеством точек, по которым строились графики, переломы выражены менее отчетливо, чем в случае добавки MgO. Тем не менее полученные результаты соответствуют известным данным об особой точке при 0,45% добавки Al_2O_3, которая разделяет два отрезка 0—0,45% Al_2O_3 и 0,45 — 1% Al_2O_3, различающиеся по типу внедрения [6]. В первой части идет связывание Al_2O_3 в соотношении $\frac{Ca}{Al} = 2{,}25$, во второй — это соотношение изменяется до 1,25. По-видимому, эта точка соответствует фазовому переходу $T_I — T_{II}$, найденному при исследовании влияния добавки MgO. Соответствующего перехода $T_{II} — M_I$, определяемого в случае добавок MgO при изменении количества добавки Al_2O_3 в $3CaO \cdot SiO_2$, не найдено. Рентгенографические данные полностью соответствуют полученным при съемке кривых ДТА. Эндотермические эффекты, соответствующие для чистого $3CaO \cdot SiO_2$ 910 и 960° С, по мере увеличения добавки Al_2O_3 ослабевают и при 1% добавки достигают 850 и 900° С.

По изменению соотношений интенсивности линий в максимуме граница влияния Al_2O_3 на структуру $3CaO \cdot SiO_2$ намечается вблизи точки 0,75% Al_2O_3, в то время как по другим характеристикам (например, $\frac{h}{2}$ граница в этой точке еще не достигается.

Таким образом, пределом растворимости Al_2O_3 в трехкальциевом силикате можно считать интервал 0,75 — 1% Al_2O_3, но поскольку в образ-

цах с добавкой 1% Al_2O_3 часть ее, по-видимому, связывается в $3CaO \cdot Al_2O_3$ эта граница должна обнаруживаться при добавке несколько меньшей, чем 1% Al_2O_3.

Исследование твердых растворов окиси железа в трехкальциевом силикате показало, что его добавка к $3CaO \cdot SiO_2$ вызывает такие изменения в решетке, в результате которых рентгенограмма приобретает сходство с получаемой от $3CaO \cdot SiO_2$, содержащего в твердом растворе Al^{3+}. Рентгенографические характеристики линий $3CaO \cdot SiO_2$ при добавке от 1 до 3% Fe_2O_3 не изменяются (см. табл. 1, 2, рис. 2). Это, по-видимому, свидетельствует о том, что при добавке окиси железа насыщение им трехкальциевого силиката наступает при введении не более 1%, что подтверждено термографическими исследованиями. Из окислов — MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3 — добавка последнего вызывает наименьшее изменение полуширины аналитических линий трехкальциевого силиката.

Влияние комбинированных добавок на рентгенографические характеристики $3CaOSiO_2$ изучалось на добавках, которые помимо других окислов непременным компонентом имели окись магния. Содержание последней во всех добавках, кроме одной, превышало установленный предел растворимости MgO в $3CaO \cdot SiO_2$. Как видно из данных табл. 1, характеристики линий $3CaOSiO_2$ с комбинированными добавками (положение, полуширина) сходны с таковыми для образцов с добавками 2—5% MgO. Общий вид рентгенограмм и профили аналитических линий ($\bar{4}01$), (402) и (040) также аналогичны. Добавка, состоящая из 1% MgO, 0,5% Al_2O_3, 0,5% Fe_2O_3, 0,5% P_2O_5, 0,4% Na_2O, не приводит к полной моноклинизации решетки трехкальциевого силиката так же, как добавка 1% MgO, несмотря на то, что в этой добавке, помимо MgO, есть еще и другие окислы. Для выяснения влияния добавки MgO на характеристики трехкальциевого силиката в клинкере был получен ряд клинкеров с постоянной силикатной частью ($\frac{C_3S}{C_2S} = \text{const}$) и различными глиноземистыми модулями (P = 0,64, 1,28), а также клинкеры на основе тех же шихт, но с добавкой 3% MgO. Рентгенографические исследования этих образцов показали, что и в случае клинкера добавка окиси магния изменяет профиль, положение, полуширину и соотношение интенсивностей линий трехкальциевого силиката таким образом, что они становятся аналогичными наблюдаемым у $3CaO \cdot SiO_2$ с добавкой 2% MgO. Можно предположить, что основное влияние на структуру фазы трехкальциевого силиката оказывает внедрение в его решетку ионов магния, замещающих ионы кальция. Кристаллическая структура алита портланд-цементного клинкера в основном определяется окисью магния и характеризуется моноклинной симметрией решетки. В табл. 3 приводятся результаты измерения положения и полуширины линий ($\bar{4}01$), (402) и (040) алита десяти клинкеров различных цементных заводов и данные из работы Смольчика [12]. Сравнение данных табл. 3 и 1 показывает, что характеристики линий алитов заводских клинкеров близки к таковым для $3CaO \cdot SiO_2$ с добавкой 2—5% MgO и комбинированными добавками с 2,5% MgO, а с соответствующими значениями при добавках Al_2O_3 и Fe_2O_3 не согласуются.

Алиты исследованных портланд-цементных клинкеров представляют собой, по-видимому, твердый раствор окиси магния в трехкальциевом силикате, модифицированной другими окислами в небольших количествах (Al_2O_3, Fe_2O_3 и др.).

Режим охлаждения образцов трехкальциевого силиката с добавками заметно влияет на его рентгенографические характеристики. При замедленном режиме охлаждения (10° в минуту от 1500 до 1300° С с после-

дующей закалкой на воздухе) наблюдается сдвиг линий, свидетельствующий об увеличении параметров решетки силиката по сравнению с наблюдающимися у образцов резко охлаждаемых от 1500° С (см. табл. 1), что объясняется, вероятно, изменением концентрации MgO в $3CaO \cdot SiO_2$. При плавном понижении температуры, по-видимому, происходит обратное замещение Mg^{2+} на Ca^{2+}, так что трехкальциевый силикат, резко охлажденный от высокой температуры, более насыщен магнием. Последнее относится к образцам, содержащим MgO в количестве, близком к пределу насыщения и несколько более. При добавках, далеких от насыщения (1% MgO), смещение линий в зависимости от скорости охлаждения не наблюдается, что видно из сравнения положения линий у образцов 23—30 (табл. 1).

Таблица 3

Характеристики линий алита клинкеров различных заводов

Клинкер	$(\bar{4}01)+(22\bar{1})+(221)$		(402) и др.	$(040)+(620)+(6\bar{2}0)$		$(040)+(620)+(6\bar{2}0)$ по Смольчику [12]		
	2θ	$\frac{h}{2}$	$\frac{h}{2}$	2θ	$\frac{h}{2}$	Клинкер	2θ	$\frac{h}{2}$
Воскресенского завода . . .	29°26′	16′	14′	51°50′	20′	I	51°52′	28°2′
Белгородского » . . .	29 23	13	15	51 45	20	II	51 51	26 4
Каспского » . . .	29 26	16	13	51 53	21	III	51 48	23 4
Брянского » . . .	29 24	13	11	51 47	18	IV	51 47	22 8
Завода «Комсомолец» . . .	29 27	16	12	51 53	22	V	51 43	22 2
Кузнецкого завода	29 29	16	14	51 52	21	VI	51 44	19 2
Подольского »	29 25	14	12	51 50	19	VII	51 42	17 4
Завода «Большевик»	29 22	15	14	51 47	23			
Стерлитамакского завода .	29 28	15	14	51 52	19			
Магнитогорского » . .	—	—	—	51 52	20			

Рентгенографический и петрографический анализы показали, что при медленном охлаждении $3CaO \cdot SiO_2$ с комбинированными добавками окислы алюминия и железа связывают часть CaO в алюмоферриты и алюминаты кальция в большем количестве, чем при быстром охлаждении. Появление новых фаз ($3CaO \cdot Al_2O_3$, алюмоферриты, β — $2CaO \cdot SiO_2$) приводит к снижению валового содержания трехкальциевого силиката в пробе. Этим объясняется уменьшение как интегральной линии, так и линии интенсивности в максимуме у образцов медленного охлаждения, полуширина же линий практически не изменяется. Таким образом, рентгенографические характеристики трехкальциевого силиката, модифицированного небольшими добавками MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3 и др., зависят не только от качественного и количественного состава примесей, но и от режима охлаждения.

Работа показала, что следует расширить количество индивидуальных окислов (P_2O_5, Na_2O; Cr_2O_3; SrO; BaO и др.), могущих оказывать влияние на изменение рентгенографических характеристик трехкальциевого силиката.

ВЫВОДЫ

1. Предел растворения окиси магния в $3CaO \cdot SiO_2$ не превышает 2%. При этом ионы Mg^{2+} замещают ионы Ca^{2+}. Минимальное количество MgO, необходимое для стабилизации моноклинной формы $3CaO \cdot SiO_2$ при резком охлаждении от температуры 1500° С составляет около 1,5%. При

комнатной температуре в зависимости от количества добавки MgO могут стабилизироваться три формы $3CaO \cdot SiO_2$: в области 0—0,5% MgO — триклинная форма первого типа, при 0,5—1,5% MgO — триклинная форма второго типа, при 1,5—2,0% MgO — моноклинная форма.

Добавка 3% MgO в шихту клинкера изменяет профиль, положение и соотношение интенсивности линий $3CaO \cdot SiO_2$ таким образом, что они становятся аналогичными наблюдаемым у чистого минерала, модифицированного окисью магния в количестве 1,5—2%.

2. Предел растворения окиси алюминия и окиси железа в $3CaO \cdot SiO_2$ не превышает 1%.

3. Введение различных одиночных и многокомпонентных добавок (MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3, P_2O_5, Na_2O), а также изменение режима охлаждения алита приводит к изменению основных рентгенографических характеристик и фазовых соотношений в образце.

4. Использование универсального графика для определения количества алита в различных клинкерах может привести к значительной систематической ошибке при проведении количественного рентгенографического анализа. Поэтому при построении градуировочного графика для определения алита в клинкере следует определить рентгенографические характеристики линий (620) + (040) алита исследуемого клинкера (полуширину, положение и профиль), и соответственно этим характеристикам выбирать в качестве эталона такой трехкальциевый силикат, характеристики линий которого подобны найденным у исследуемого алита.

5. Наиболее точные результаты при количественном определении алита в клинкере следует ожидать при измерении интегральной интенсивности дифракционного отражения (620) + (040). При оценке количества алита по интенсивности в максимуме предпочтение следует отдать отражениям типа ($\bar{4}01$), (402).

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Джеффри. Третий Международный конгресс по химии цемента, М., Госстройиздат, 1958.
2. Koyanagi, T. Sudoh. Zement, 28, 1939.
3. Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев, В. Е. Каушанский. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1965, т. 1, № 7, 1201.
4. F. W. Locher, K. E. Fietcher. Zement-Kalk-Gips, 13, № 9, 389, 1960.
5. H. G. Midgley. «Trens. Brit. Ceram. Soc.», 62, № 11, 917, 1963.
6. E. Woermann, Th. Hahn, W. Eysell. Zement-Kalk-Gips, № 9, 1963.
7. Ю. С. Малинин, Н. Д. Клишанис, В. П. Рязин. Тр. НИИЦемента, вып. 17, 18, 1962.
8. А. И. Бойкова, Н. А. Торопов. ДАН СССР, 1964, 156, № 6, 1428.
9. W. Iander, I. Wuhrer. Zement, 27, 1938.
10. Четвертый Международный конгресс по химии цемента. М., 1964.
11. G. Jamaguchi, H. Miyabe. Amer. Ceram. Soc., 43, № 4, 219, 1960.
12. H. G. Smolczyk. Zement-Kalk-Gips, 14, № 12, 558, 1961.

Ю. С. МАЛИНИН, Н. Д. КЛИШАНИС, В. П. РЯЗИН
(НИИЦемент, г. Москва)

ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТРЕХКАЛЬЦИЕВОГО СИЛИКАТА

Современное состояние научно-исследовательских работ по коренному вопросу технологии цемента — изучению зависимости между составом клинкера и свойствами цемента — характеризуется переходом на новую качественную ступень. До последнего времени внимание исследователей было привлечено к изучению влияния на свойства цемента количественного содержания отдельных клинкерных минералов. Эти исследования явились основой для существенного улучшения качества цемента, а также разработки новых, специальных видов цемента.

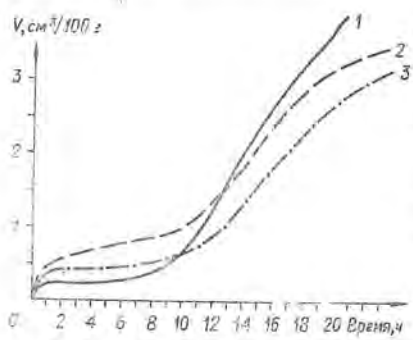


Рис. 1. Кривые контракции C_3S с MgO:

1 — чистый C_3S; *2* — с добавкой MgO 3%; *3* — с добавкой MgO 4%.

Научные исследования и практика говорят о необходимости учета состава и структуры отдельных клинкерных фаз. Поэтому естественным развитием работ в этом направлении явилась постановка исследований с целью изучения структуры и свойств и в первую очередь гидравлической активности отдельных клинкерных фаз.

Основными категориями гидравлических свойств цемента и клинкерных минералов является максимальная величина прочности и скорость образования цементного камня. Явления гидратации, которые вызывают образование кристаллического сростка, могут быть изучены различными методами. Однако при выборе метода следует иметь в виду, что зависимость между процессами гидратации и процессами образования цементного камня не однозначна. Поэтому судить о гидравлических свойствах только по скорости гидратации можно лишь в первом приближении и при обязательном сопоставлении с соответствующими показателями прочности.

В нашей работе при исследовании гидравлических свойств алита мы использовали методы, отражающие явления гидратации — контракцию и эффект тепловыделения, а также прямой метод определения прочностного показателя — твердости.

В первой серии опытов было проведено изучение кинетики изменения контракции ряда твердых растворов C_3S. Кинетическая кривая изменения контракции записывалась на приборе, работающем с примене-

нием метода гидростатического взвешивания цементного теста в инертной жидкости, разработанного в НИИЦементе [1].

Для исследования были синтезированы образцы твердых растворов MgO и Al_2O_3 в C_3S следующих составов: C_3S с 3% MgO; C_3S с 4% MgO; C_3S с 0,25—1,0% Al_2O_3; C_3S с 3% MgO + 1% Al_2O_3. Образцы были обожжены при 1500° и подвергались резкому охлаждению — закалке на воздухе. На рис. 1 приведены записи кривых контракции теста с В/Ц — 0,47 из образцов C_3S с MgO. Аналогичные записи были получены для других добавок (рис. 2). Анализ кривых показывает, что все изученные твердые растворы MgO и Al_2O_3 в C_3S имеют большую вели-

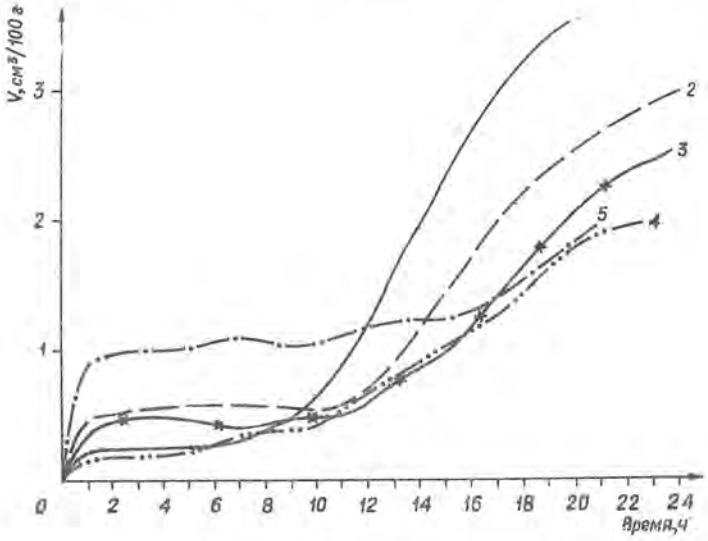


Рис. 2. Кривые контракции C_3S с Al_2O_3:

1 — чистый C_3S; *2—5* — с добавкой в количестве 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00% Al_2O_3 соответственно.

чину контракции в первые девять часов гидратации, чем чистый C_3S. В основном периоде гидратации, наоборот, величина контракции выше у теста из чистого трехкальциевого силиката.

В следующей серии опытов было исследовано влияние добавок в более широком диапазоне. Выбор добавок осуществлялся с таким расчетом, чтобы охватить область существования насыщенного твердого раствора при данной температуре обжига. Синтез образцов C_3S производился из химически чистых углекислого кальция и кремнекислоты при 1500° С с закалкой на воздухе. Добавки вводились в готовый C_3S и смеси вторично обжигались при тех же условиях, как и чистый C_3S. Содержание добавок в исследованных образцах трехкальциевого силиката приведено в табл. 1.

Рентгенограммы чистого C_3S показали наличие триклинной формы, в то время как твердые растворы характеризуются моноклинной формой. Рентгенограммы C_3S с добавкой MgO показывают, что структура стабилизируется уже при введении около 2% MgO. Начиная с 3% MgO на рентгенограмме видны линии периклаза. Стабилизация моноклинной формы C_3S при добавке Fe_2O_3 происходит уже при дозировке последней в 1%.

Исследование гидравлических свойств твердых растворов в этой серии опытов производилось путем изучения кинетики тепловыделения,

а также определением твердости цементного камня в процессе твердения. Совместное применение этих методов сделало возможным получение информации как о начальном периоде гидратации, так и о процессе твердения.

Для определения тепловыделения был разработан специальный прибор — микрокалориметр. Необходимость создания такого прибора вызывалась ограниченным количеством синтетических минералов и необходимостью определить тепловой эффект, возникающий в цементном тесте сразу же после затворения.

Таблица 1

Содержание добавок в образцах

№ образца	Добавка	%	№ образца	Добавка	%
1	MgO	2,5	4	MgO	3,0
	Al_2O_3	1,0		Al_2O_3	1,0
	Fe_2O_3	1,0			
2	MgO	2,5	5	MgO	3,0
	Al_2O_3	1,0		Fe_2O_3	2,0
	P_2O_5	0,5		Al_2O_3	1,0
3	MgO	1,0			
	Al_2O_3	0,5			
	Fe_2O_3	0,5			
	P_2O_5	0,5			

Используя достижения современной калориметрии [2], мы остановились на дифференциальном типе калориметра и разработали специальное устройство, позволяющее производить смешивание образца с водой в калориметрическом элементе. Калибровкой калориметра была установлена константа прибора, равная 0,21 *кал/ч*. Такая высокая чувствительность прибора позволяла получать в большом масштабе кривые тепловыделения образцов при навеске около 0,5 *г*. Была проведена также оценка погрешности прибора. Отклонения от среднего значения при пяти повторных опытах составили 8% относительных.

Кроме исследования контракции и тепловыделения представлялось интересным получить данные о степени гидратации. Степень гидратации трехкальциевого силиката и его твердых растворов определяли при помощи количественного рентгенографического анализа путем сравнения интенсивности линий гидратированного и негидратированного материала [3].

Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре УРС-50И со сцинтилляционным счетчиком и приставкой, обеспечивающей вращение образца в его плоскости на излучении CuK_α.

Кинетика изменения прочности изучалась измерением твердости минералов методом вдавливания цилиндрического штампа, изготовленного из металла повышенной твердости [4]. В процессе вдавливания происходит локальное разрушение, характер которого зависит от предела прочности и упруго-пластических характеристик образца. Одновременно с регистрацией нагрузки, приложенной к штампу, замеряется глубина погружения штампа. На основании этих данных строится кривая в координатах: нагрузка — деформация.

Основным достоинством этого метода является значительная экономия материала, а также возможность проведения испытаний в различные сроки гидратации на одном и том же образце. Несмотря на то, что точность этого метода не особенно высока, мы считали, что для изучения кинетики изменения прочности он вполне применим.

Для определения тепловыделения использовалась навеска материала в количестве 0,52 *г* с одинаковым для всех образцов В/Ц, равным 0,47. Запись кривой тепловыделения производилась непрерывно в течение суток.

Для чистого трехкальциевого силиката характерны небольшая величина начального пика тепловыделения, слабый экзотермический эффект в индукционный период и сильный — в основной период гидратации.

Для C_3S с добавками MgO величина начального экзотермического эффекта несколько больше в зависимости от дозировки добавки MgO, тепловая энергия в индукционном периоде почти не выделяется, а экзотермический эффект в основном периоде гидратации меньше по величине и сдвинут по времени по сравнению с наблюдаемым у C_3S.

Интегральная же величина тепловыделения за сутки (рис. 3) уменьшается с увеличением количества добавки MgO до 2%, затем она практически не изменяется.

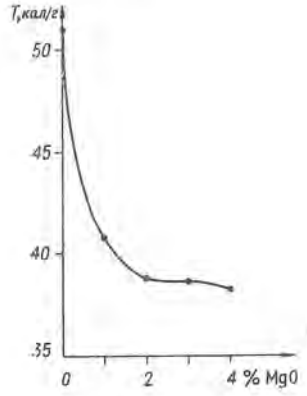


Рис. 3. Интегральная величина тепловыделения C_3S с MgO.

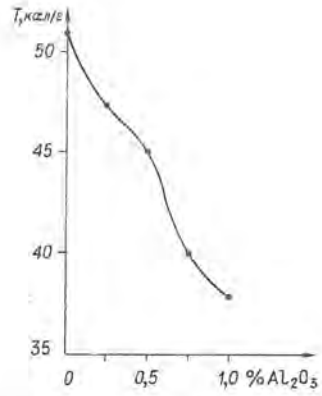


Рис. 4. Интегральная величина тепловыделения C_3S с Al_2O_3.

Введение в C_3S добавки Al_2O_3 также приводит к увеличению начального пика на кривой тепловыделения и уменьшению интегральной величины тепловыделения вплоть до 1% (рис. 4).

Добавка Fe_2O_3 и комплексные добавки также уменьшают тепловыделение.

Таким образом, твердые растворы трехкальциевого силиката в течение суток имеют более низкое тепловыделение по сравнению с чистым трехкальциевым силикатом, причем с увеличением количества добавки интегральная величина тепловыделения уменьшается. Самая низкая величина тепловыделения отмечается у C_3S с добавкой Fe_2O_3 свыше 1% (табл. 2). В течение суток эти образцы практически не выделяли тепла.

В табл. 3 приведены данные о степени гидратации как чистого C_3S, так и его твердых растворов, из которых следует, что увеличение дозировки MgO не отражается на величине степени гидратации, в то время как увеличение количества добавки Al_2O_3 приводит к ее уменьшению.

Полученные данные о степени гидратации корреспондируются с величинами контракции и тепловыделения в начальный период процесса гидратации. Все твердые растворы C_3S показали или близкую к C_3S или более низкую, чем у C_3S, степень гидратации во все сроки испытаний.

Для испытания твердости изготавливались образцы- призмы $1\times1\times3$ с В/Ц = 0,47, твердевшие в воздушно-влажных условиях.

Установлено, что добавка MgO от 1 до 4% увеличивает твердость образца по сравнению с наблюдаемой у чистого C_3S во все сроки испытаний. При содержании 1% MgO на кривой намечается максимум. Однако увеличение количества добавки MgO существенно не отражается на твердости.

Более сложная зависимость наблюдается у твердых растворов C_3S с Al_2O_3. Кривая твердости проходит через максимум в раннем возрасте при содержании 0,5 Al_2O_3, а к 28-дневному сроку твердения максимум смещается до содержания Al_2O_3 — 0,75%.

Образцы, содержащие 2—3% Fe_2O_3, в начальные сроки испытаний показывают невысокую твердость, которая к 15 суткам приближается к твердости чистого C_3S. Из этих композиций наибольшей твердостью обладает C_3S с 1% Fe_2O_3.

Таблица 2

Тепловыделение образцов C_3S с различными добавками (в течение суток)

№ образца	Добавка	%	Тепловыделение, *кал/г*
1	Без добавки		51,0
2	MgO	1,00	40,7
3	MgO	2,00	38,6
4	MgO	3,00	38,6
5	MgO	4,0	38,0
6	Al_2O_3	0,25	47,4
7	Al_2O_3	0,50	45,2
8	Al_2O_3	0,75	40,1
9	Al_2O_3	1,00	37,8
10	Fe_2O_3	1,00	34,0
12	Fe_2O_3	3,00	—
13	MgO	3,00	
	Al_2O_3	1,00	45,3
14	MgO	3,00	
	Al_2O_3	1,00	
	Fe_2O_3	2,00	—
15	MgO	2,50	
	Al_2O_3	1,00	
	Fe_2O_3	1,00	8,5
16	MgO	2,50	
	Al_2O_3	1,00	
	P_2O_5	0,50	22,7
	MgO	1,00	
17	Al_2O_3	0,50	
	Fe_2O_3	0,50	
	P_2O_5	0,50	31,6

Таблица 3

Кинетика гидратации C_3S с различными добавками

№ образца	Степень гидратации, %		
	1 сут.	3 сут.	28 сут.
1	33	53	73
2	6	49	57
3	4	53	76
4	10	38	64
5	9	53	76
6	38	70	84
7	37	54	77
8	10	52	71
9	5	33	45
10	3	36	49
12	2	13	55
13	11	25	52

Примечание. Средняя экспериментальная ошибка определения ± 3%.

Таким образом, можно считать, что в основном твердые растворы C_3S имеют большую твердость, чем чистый C_3S, хотя и имеют более низкую степень гидратации. По всей вероятности, причину этого несоответствия следует искать в структуре образовавшихся в процессе гидратации новых соединений.

Факт образования твердых растворов MgO и Al_2O_3 в C_3S известен давно. В последние годы в результате ряда работ, в частности нашей [5], были установлены пределы растворимости этих окислов в C_3S при температуре обжига 1500°С, 2 и 1% для MgO и Al_2O_3 соответственно.

Установлено также, что в результате образования твердого раствора трехкальциевый силикат стабилизируется в моноклинной форме в отличие от триклинной, характерной для чистого C_3S. Эти данные полностью подтвердились в других работах [8—9].

В работе [10] установлено, что в области твердых растворов MgO и Al_2O_3 в свою очередь существуют отдельные фазы. Так, для MgO определено существование одной фазы в пределах до 0,55%, второй — от 0,55 до 1,45% и третьей — 1,45—2%.

Для C_3S с добавкой Al_2O_3 найдено дополнительно две области существования отдельных фаз: первая — от 0—0,5% и вторая — от 0,5—1%. Поэтому, рассматривая результаты, полученные при изучении гид-

равлических свойств твердых растворов C_3S, мы можем оперировать с достаточной достоверностью только твердыми растворами MgO и Al_2O_3 в C_3S, содержащими до 2% MgO и 1% Al_2O_3. При больших дозировках появляются дополнительные фазы (периклаз и C_3S), наличие которых может исказить истинную картину. Предел насыщения твердого раствора Fe_2O_3 в C_3S определен равным 1%.

Совокупность полученных разными методами данных о гидравлических свойствах различных форм алита на первый взгляд противоречива. Так, все исследованные окислы, с одной стороны, снижают величину тепловыделения и контракции в первые сутки твердения, с другой — в то же время увеличивают прочностные показатели в период твердения.

Это явление можно объяснить, если рассматривать процесс гидратации трехкальциевого силиката на основании современных представлений о гетерогенно-диффузионном характере процесса [7] и установленного нами ранее механизма периодического образования оболочек гидросиликата на поверхности зерен C_3S [6]. В соответствии с этими представлениями процесс гидратации после образования оболочки замедляется в первом приближении пропорционально толщине этой оболочки. Величина начального экзотермического эффекта на кривой тепловыделения, отражающего первичный процесс образования оболочки из гидросиликата, имеет тенденцию к росту с увеличением содержания добавки. Это свидетельствует об образовании более толстой оболочки гидросиликата.

Таким образом, на начальной стадии процесса наблюдается большая активность трехкальциевого силиката, модифицированного добавками.

Наличие более толстой оболочки замедляет дальнейший ход гидратации, что наблюдается на кривых контракции и тепловыделения, а также отражается на степени гидратации. Рассуждая аналогичным образом, можно объяснить и причину более интенсивного нарастания прочности в период твердения у образцов твердых растворов. Уменьшение толщины оболочки, образовавшейся на основной стадии гидратации, обусловливает более активное протекание процесса при твердении. Величина прочности зависит также от характера структуры новообразований.

ВЫВОДЫ

1. Процесс гидратации и твердения как чистого C_3S, так и его твердых растворов, протекает периодически с образованием в течение каждой стадии оболочек из гидросиликатов на поверхности зерен. Толщина оболочек, образовавшихся на данной стадии, определяет интенсивность гидратации на следующей стадии.

2. Существуют три основные стадии гидратации — начальная (сразу после затворения), основная (через несколько часов после затворения) и стадия твердения.

3. Образование твердых растворов MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3 в C_3S приводит к увеличению активности на начальной стадии, снижению активности на основной стадии и к увеличению активности на стадии твердения.

4. Одной из причин изменения гидравлических свойств трехкальциевого силиката является стабилизация при образовании твердого раствора более активной моноклинной структуры кристаллической решетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Малинин. Тр. НИИЦемента, вып. 17, М., 1962.
2. Э. Кальве, А. Пратт. Микрокалориметрия. М., ИИЛ, 1963.
3. Ю. С. Малинин, М. М. Маянц, В. П. Рязин. Научные сообщения НИИЦемента, № 16, М., 1963.

4. Л. А. Шрейнер, О. Л. Петрова, В. П. Чкутев, А. Г. Портнова, К. М. Садимыко, Н. А. Клочко, Н. Н. Павлова, П. С. Баландин, А. И. Спивак. Механические и абразивные свойства горных пород. М., Гостоптехиздат, 1958.
5. Ю. С. Малинин, Н. Д. Клишанис, В. П. Рязин. Тр. НИИЦемента, вып. 17, М., 1962.
6. Ю. С. Малинин, Н. Д. Клишанис. Тр. НИИЦемента, вып. 17, М., 1962.
7. В. Б. Ратинов, А. Е. Шейкин. Современные воззрения на процессы твердения портланд-цемента и пути их интенсификации.— В сб.: «Докл. Всесоюзн. совещ. по современным проблемам технологии бетона в промышленности сборного железобетона». М., Стройиздат, 1965.
8. H. Midgley, K. Fletcher. Trens. Brit. Ceramik Soc. 1963, 62, № 11.
9. G. Jamaguchi, H. Miybe. Journal of the Amer. Ceramik Soc. IV, 43, № 4, 1960.
10. Woermann, Th. Hahn, W. Eysel. Zement-Kalk-Gips, 1963, № 9.

Б. С. БОБРОВ, М. Б. ЭПЕЛЬБАУМ, Н. М. ПОГОРЕЛОВ
(УралНИИСЖБК, г. Челябинск)

ВЛИЯНИЕ ГИПСА НА ГИДРАТАЦИЮ КЛИНКЕРНЫХ МИНЕРАЛОВ И ЦЕМЕНТОВ В НАЧАЛЬНЫЕ СРОКИ

Методом измерения контракции проводилось изучение гидратации клинкерных минералов, их смесей, а также клинкеров различного состава. Измерения проводились для начальных сроков гидратации до 2 суток. Контракция измерялась по методике Ю. С. Малинина [1] при непрерывном гидростатическом взвешивании с регистрацией на фотобарабане. Для повышения точности измерений керосин, в котором производилось взвешивание, термостатировался при 21°С. Отклонения от постоянной температуры составляли $\pm 0{,}05$ —0,07°С.

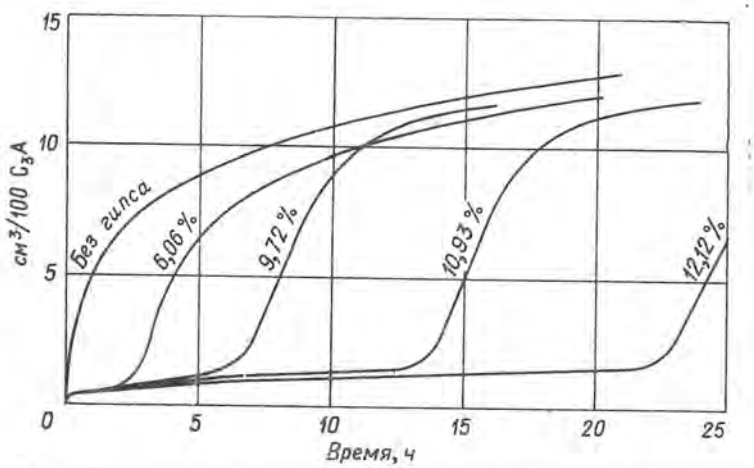


Рис. 1. Кривые контракции C_3A с различным количеством гипса.

Использовавшиеся в работе C_3A, C_4AF и C_3S были изготовлены обычными методами [2] и содержали 95—97% основного вещества. В качестве гипса использовался переосажденный реактивный сернокислый кальций. Материалы перед использованием растирались в ступке до полного прохождения через сито 10000 отв/*см*². При измерении контракции вяжущее перемешивалось с водой в соотношении 1:1 по весу.

Гидратация $3\,CaO \cdot Al_2O_3$. Экспериментальные кривые контракции, приведенные на рис. 1, показывают, что гидратация C_3A при отсутствии гипса идет очень быстро. При добавлении гипса скорость контракции сильно уменьшается, но затем через некоторый промежуток

времени процесс резко ускоряется и кривая контракции приобретает примерно тот же наклон, что и кривая чистого C_3A. Время до начала быстрой гидратации увеличивается с увеличением количества добавляемого гипса.

Совершенно очевидно, что период замедленной гидратации соответствует времени взаимодействия C_3A с гипсом, а быстрая гидратация наступает после того, как весь гипс связывается в малорастворимую соль. В таблице сравниваются расчетные значения контракции для реакций образования эттрингита, моносульфатной формы гидросульфоалюмината кальция и фактическая контракция, измеренная в тех точках экспериментальных кривых, которые соответствуют прекращению реакции C_3A с гипсом и началу быстрой гидратации.

Контракция взаимодействия C_3A с гипсом

Количество добавляемого гипса, %	Фактическая контракция C_3A, *см³/100 г*	Расчетная контракция для образования, *см³/100 г*	
		эттрингита	моносульфатной соли
6,06	0,72	0,76	1,11
9,72	1,20	1,23	1,78
10,92	1,38	1,38	2,01
12,12	1,56	1,53	2,23

Сравнение расчетных и экспериментальных данных позволяет с уверенностью утверждать, что взаимодействие C_3A с гипсом приводит к образованию трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция независимо от количества вводимого гипса.

Следует отметить, что в нашем случае при Ж : Т = 1 : 1 до наступления быстрой гидратации схватывание C_3A не происходит, но после связывания всего гипса тесто схватывается через 20—40 *мин.*

Замедление гидратации C_3A в присутствии гипса неоднократно отмечалось в литературе. Большинство исследователей [3—5] считает, что оно вызывается образованием плотной экранирующей пленки эттрингита на зерах C_3A. В противоположность этому Лерч [6] на основании экспериментальных данных пришел к выводу о том, что гидратация C_3A в присутствии гипса замедляется за счет снижения растворимости глинозема.

Данные, полученные при измерении контракции, позволяют судить о механизме замедления гидратации C_3A в присутствии гипса. Маловероятно, что замедление происходит за счет образования экранирующих пленок, так как в этом случае не наблюдалось бы быстрой гидратации после израсходования всего гипса.

Сравнение расчетной и наблюдаемой в действительности толщины пленки также вызывает сомнение в ее экранирующем действии. К моменту связывания 6% гипса (из рис. 1 видно, что это происходит примерно через 2 *ч*) на 1 *г* C_3A образуется 0,0914 *г* (0,0516 *см³*) эттрингита. При удельной поверхности порошка C_3A 3000 *см²/г* толщина плотной пленки эттрингита составляла бы 0,17 *мк*. При наблюдении под микроскопом через 2 *ч* «пленка» гидратных новообразований вокруг зерен очень хорошо заметна и имеет толщину примерно 10—15 *мк*, т. е. на два порядка больше расчетной. Таким образом, видимая оболочка из новообразований должна быть очень рыхлой и представляется весьма сомнительным, чтобы она могла существенно задержать гидратацию.

Резкий переход от замедленной гидратации C_3A к быстрой, после связывания всего гипса можно легко объяснить исходя из второй точки зрения. Связывание всего гипса в гидросульфоалюминат кальция приводит к снижению концентрации $CaSO_4$ в жидкой фазе, в результате чего повышается скорость растворения C_3A.

Гидратация $3CaO \cdot SiO_2$. Ю. М. Малинин и др. [7] при исследовании гидратации C_3S выявили два периода — индукционный и следую-

щий за ним период интенсивной гидратации. На полученной нами кривой контракции C_3S (рис. 2) эти участки также хорошо различимы, причем и в нашем случае индукционный период, так же как и в [7], составляет 7—8 ч. Проведенные опыты показали, что добавка гипса к C_3S не оказывает влияния на его гидратацию. Кривые контракции с гипсом и без него полностью совпадали.

Гидратация смеси $3CaO \cdot SiO_2 + 3CaO \cdot Al_2O_3$ и безжелезистого клинкера. При исследовании совместной гидрата-

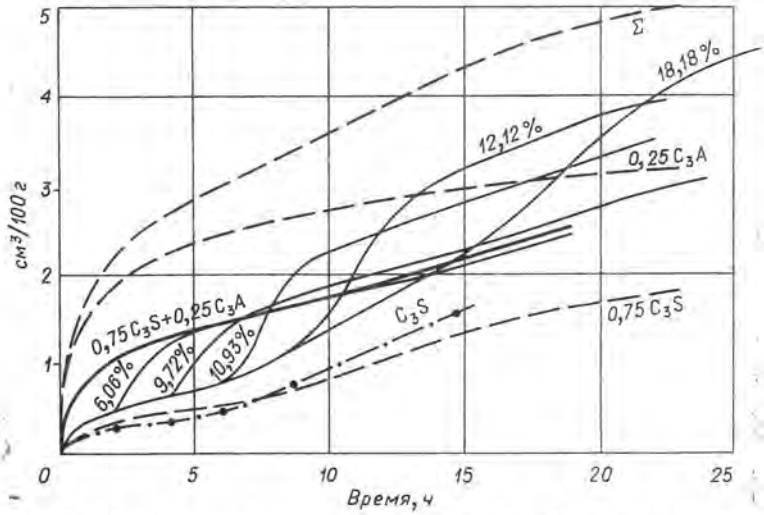


Рис. 2. Кривые контракции смеси 75% C_3S + 25% C_3A с различным количеством гипса.

ции минералов готовилась смесь состава 75% C_3S+25% C_3A. Кривые контракции смеси приведены на рис. 2. На этом же рисунке штриховыми линиями показаны кривые контракции чистых $0{,}25C_3A$, $0{,}75C_3S$ и их сумма, которая получена графическим сложением кривых чистых минералов. Фактическая контракция смеси значительно меньше контракции одного только C_3A. Это показывает, что при совместной гидратации C_3S и C_3A замедляют гидратацию друг друга.

При добавлении к смеси гипса замедление гидратации в начальный период носит такой же характер, как и в случае чистого C_3A. При добавках гипса 6,06 и 9,72% (проценты указаны по отношению к C_3A) после замедления наступает быстрая гидратация и кривая контракции идет близко к кривой смеси C_3S и C_3A без гипса. При добавке гипса 10,93% быстрая гидратация после замедления приводит к заметно большим величинам контракции, чем без гипса, однако наклон кривой контракции в интервале 10—20 ч близок к наклону кривой без гипса. В случае добавок гипса 12,12 и 18,18% на кривых контракции наблюдается два участка ускоренной гидратации и кривая все больше приближается к суммарной контракции C_3S и C_3A, полученной раздельной гидратацией этих минералов.

Что касается упомянутых выше двух периодов гидратации C_3S, при гидратации смеси без гипса или с малыми добавками его период интенсивной гидратации C_3S в течение двух суток не наступает (возможно он выявляется в более поздние сроки). В тех же случаях, когда добавка гипса задерживает быструю гидратацию C_3A на время, большее,

чем индукционный период, переход к интенсивной гидратации C_3S хорошо заметен и интенсивность ее даже несколько увеличивается. Это видно по кривой контракции C_3S, полученной путем вычитания контракции образования эттрингита в точках, соответствующих связыванию всего гипса и началу быстрой гидратации C_3A. Как указывалось выше, гипс не оказывает влияния на гидратацию чистого C_3S. В смеси же C_3S и C_3A гипс наряду с замедлением гидратации C_3A в начальные сроки оказывает интенсифицирующее влияние на гидратацию C_3S. Связывание гипса при гидратации смеси протекает заметно быстрее, чем при гидратации чистого C_3A.

Далее анализировались кривые контракции плавленого клинкера, который получен плавлением в полупромышленной электродуговой печи, соответствующей смеси феррохромового шлака и извести. Его химический состав (в %): SiO_2 — 21,36; Al_2O_3 — 7,87; Fe_2O_3 — 0,08; CaO — 67,44; MgO — 2,71. Из анализа видно, что клинкер отличается практически полным отсутствием окислов железа. Минералогический состав клинкера (в %), рассчитанный с учетом неравновесной кристаллизации [8], следующий: C_3S—73,6; C_2S—7,8; C_3A—10,5; $C_{12}A_7$—8,0%.

Кривые контракции плавленого клинкера с различными добавками гипса показали, что закономерности, отмеченные при гидратации механической смеси C_2S и C_3A, распространяются и на реальные клинкеры.

Гидратация $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ и смеси $3CaO \cdot Al_2O_3 + 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. В большинстве клинкеров, выпускаемых в настоящее время цементными заводами, C_4AF содержится в 2—2,5 раза больше, чем C_3A. Это должно оказать соответствующее влияние на гидратацию цементов.

При оценке кривых контракции C_4AF с различными добавками гипса следует отметить сходство с кривыми контракции C_3A. По-видимому, механизм действия гипса на гидратацию C_4AF тот же, что и в случае C_3A. Расчетные значения контракции для различных реакций, возможных при взаимодействии C_4AF с гипсом, не совпали с фактической контракцией. Это указывает на то, что взаимодействие C_4AF с гипсом исследовано недостаточно. Численная величина контракции в момент израсходования гипса пропорциональна количеству вводимого гипса. Как и в случае C_3A схватывание происходит только через некоторое время после связывания всего гипса.

Для смеси 50% C_3A+50% C_4AF характерно совпадение суммарной контракции, полученной раздельной гидратацией этих минералов, и контракции смеси. Характер кривых контракции смеси с добавками гипса такой же, как и для раздельно гидратирующихся минералов.

Гидратация портланд-цемента исследовалась на клинкерах различных цементных заводов. Все клинкеры содержали C_4AF в 2—3 раза больше, чем C_3A и их контракция носила примерно одинаковый характер в зависимости от количества добавляемого гипса. Ниже приводятся результаты исследований одной из проб клинкера Нижне-Тагильского цементного завода. Этот клинкер имел следующий минералогический состав (в %): C_3S —63,0; C_2S —12,6; C_3A —5,7 и C_4AF — 16,6.

Для определений контракции клинкер, размолотый до удельной поверхности 3000 *см²/г*, смешивался с водой в соотношении 1 : 1 по весу. На рис. 3 приведены кривые контракции этого клинкера с различными добавками гипса. Полученные кривые можно разделить на два типа. Первый тип сходен с кривой контракции клинкера без добавки гипса. Для него характерна интенсивная гидратация в течение первого часа и весьма замедленная в последующие двое суток. К этому типу относят-

MAGYAR
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖNYVTÁRA

ся все кривые при добавках гипса до 2,3%. Ко второму типу следует отнести кривые контракции клинкера с добавкой 2,5% и более гипса. Эти кривые по своему виду напоминают кривые контракции C_3S, характерные наличием индукционного периода 7—8 *ч* и последующего периода быстрой гидратации. Промежуточной кривой для этих типов является кривая контракции клинкера с добавкой 2,4% гипса. По своему наклону в течение двух суток она похожа на кривые второго типа, однако не имеет характерного для них перегиба через 7—8 *ч*. Следует отметить,

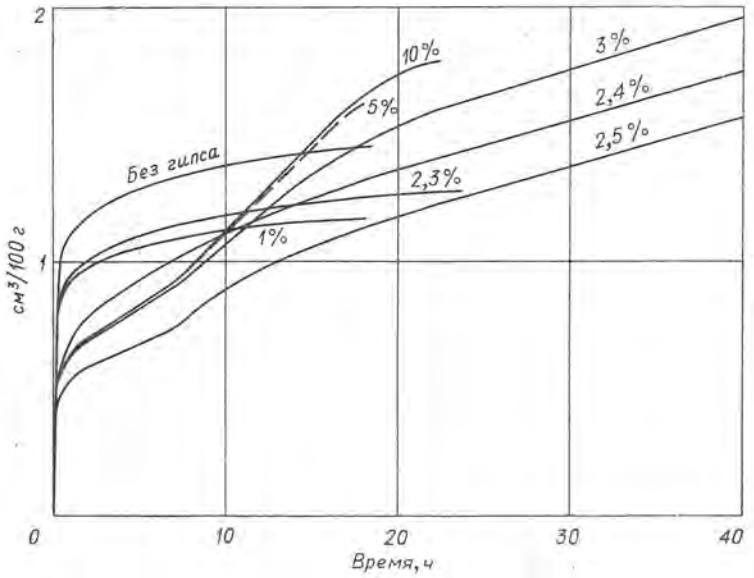


Рис. 3. Кривые контракции портланд-цементного клинкера с различным количеством гипса.

что изменение количества добавляемого гипса всего на 0,2% приводит к изменению характера гидратации клинкера, к переходу от первого ко второму типу.

Изменение гидратации портланд-цемента за счет незначительного изменения количества добавляемого гипса отмечалось Г. Кюлем [9] и Ф. Ли [10]. В частности, Кюль указывает, что существует определенная предельная величина добавки гипса, ниже которой быстрое схватывание цемента не устраняется, но незначительное увеличение добавки гипса по сравнению с этим критическим количеством резко удлиняет сроки схватывания.

Для рассматриваемого нижнетагильского клинкера предельная величина добавки гипса, очевидно, составляет 2,4%. Увеличение содержания гипса в пределах 2,5—5% приводит, как видно из кривых контракции, к некоторой интенсификации процесса гидратации. Дальнейшее увеличение гипса, по-видимому, такого эффекта уже не оказывает.

Ряд закономерностей, наблюдаемых при гидратации портланд-цемента, сходен с закономерностями, полученными при изучении гидратации смеси C_3S+C_3A и плавленого безжелезистого клинкера. Здесь также при недостаточном количестве гипса вначале происходит быстрая гидратация, обусловливающая, по-видимому, быстрое схватывание. Однако после этого цемент гидратируется очень медленно. При достаточном количестве гипса гидратация алюминатов и алюмоферритов кальция задерживается

и благодаря этому наблюдается быстрая гидратация C_3S через 7—8 *ч*.

Для кривых контракции портланд-цементного клинкера с добавками 2,5% и более гипса очень важно отметить, что в течение первых двух суток они не имеют второго участка быстрой гидратации, который соответствовал бы связыванию всего гипса и началу ускоренной гидратации алюмината и алюмоферрита кальция. Создается впечатление, что в гидратации, а следовательно, и твердении принимают участие только силикаты кальция. Гидратация же C_3A и C_4AF задержана на длительное время.

Такое предположение, вытекающее из анализа кривых контракции портланд-цемента, согласуется с данными по изучению тепловыделения цементов при гидратации и рентгеновскими исследованиями продуктов гидратации.

Лерч [6] при измерении тепловыделения показал, что у цемента с отношением $C_3A:C_4AF=2{,}13$ имеется пик тепловыделения, который по времени смещается в зависимости от изменения количества добавляемого гипса. Этот смещающийся пик тепловыделения, по-видимому, имеет ту же природу, что и быстрая гидратация, отмеченная при измерении контракции плавленых клинкеров, и обусловлен связыванием всего гипса с началом быстрой гидратации алюмината кальция. На кривых тепловыделения цемента с отношением $C_3A:C_4AF=0{,}36$ такой смещающийся пик вообще отсутствует. В этом случае имеется прямое сходство с измерениями контракции нижнетагильского клинкера, соотношение C_3A и C_4AF которого составляет 0,34. У этого клинкера так же не наблюдалось ускоренной гидратации в течение всего периода измерений.

Рентгеновскими исследованиями продуктов гидратации различных цементов Кантро и Коупленд [11] показали, что в цементах с малым отношением $C_3A:C_4AF$ эттрингит сохраняется после длительных (до 10 лет) сроков твердения. В то же время, по данным этих авторов, в цементах в высоким содержанием C_3A эттрингит исчезает примерно через 6 месяцев.

С точки зрения равновесия эттрингит может быть устойчив только при достаточно высоких концентрациях $CaSO_4$ в жидкой фазе. Отсюда надо предположить, что при твердении цемента II [12] (к этому типу относятся и клинкер, исследованный Лерчем, и нижнетагильский клинкер, гидратация которого рассмотрена выше) гипс сохраняется весьма длительное время, задерживая быструю гидратацию алюминатов и алюмоферритов кальция.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Малинин. В сб. «Современные методы исследования силикатов и строительных материалов». М., Госстройиздат, 1960.
2. Ю. М. Бутт. Практикум по технологии вяжущих веществ и изделий из них. М., Госстройиздат, 1963.
3. H. E. Stein. Silicates Industriels, 141—145, 1963.
4. H. E. Schwiete, U. Ludwig, P. Jäger. Zement-Kalk-Gips, № 6, 1964.
5. В. Б. Ратинов, А. Е. Шейкин. В сб. «Докл. Всесоюзн. совещ. по совр. проблемам технологии бетона в пром. сборн. железобетона». М., Стройиздат, 1965.
6. W. Lerch. Proceedins of ASTM, vol. 46, 1946.
7. Ю. С. Малинин, Л. Я. Лопатникова, В. И. Гусева, Н. Д. Клишанис. Доклады международной конф. RILEM. Сборник статей. М., 1964.
8. Ю. Е. Горбатый, М. Б. Эпельбаум. В сб.: «Фазовый состав трехкомпонентных клинкеров». Челябинск, Изд. Урал. фил. АСиА, 1962.
9. H. Kühl. Zement-Chemie. B. 111, Berlin, 1952.
10. Ф. М. Ли. Химия цемента и бетона. М., Госстройиздат, 1961.
11. Д. Л. Кантро. В сб.: «Четвертый международный конгресс по химии цемента». М., Стройиздат. 1964.
12. Р. Блэнкс, Г. Кеннеди. Технология цемента и бетона. М., Промстройиздат 1957.

В. В. ВЕРШИНИНА

(Усть-Каменогорский строительно-дорожный институт)

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТОВ

С целью ускорения сроков схватывания пенобетона и обычного тяжелого бетона нами изучено влияние различных химических добавок на процесс твердения портланд-цемента Семипалатинского завода.

В качестве ускорителей применялись различные соли ($NaCl$; $CaCl_2$; $FeCl_3$; $AlCl_3$; Na_2CO_3; K_2CO_3; Na_2SO_4) щелочи (KOH и $NaOH$) и комбинации из $Na_2CO_3+CaCl_2$; $CaCl_2+NaOH$; $Na_2SO_4+CaCl_2$; $NaCl+Na_2CO_3$; $FeCl_3+Na_2CO_3$.

Все перечисленные добавки в сравнительно небольших количествах (до 1,5%) положительно влияли на интенсивность нарастания прочности, особенно в первоначальные сроки твердения — до семи суток.

В данной работе изложены результаты исследований только некоторых из перечисленных выше добавок, а именно хлористых солей ($NaCl$; $CaCl_2$; $AlCl_3$; $FeCl_3$). Цемент с добавками испытывался в виде малых образцов $2\times2\times2$ *см*, приготовленных из теста нормальной густоты.

Таблица 1

Влияние хлористого натрия на прочность цементного камня, твердевшего при пропаривании или в естественных условиях

№ смеси	Добавка, %	Сроки схватывания, *мин*		Прочность образцов на сжатие, *кг/см²*					
				Пропарка 4 *ч*	Естественное твердение, сут.				
		начало	конец		1	3	7	14	28
1	—	150	270	345	165	335	446	544	744
2	0,10	47	246	543	229	546	714	691	870
3	0,25	28	239	383	293	580	620	668	765
4	0,50	26	230	408	282	550	637	739	885
5	0,75	22	218	356	296	544	758	790	865
6	1,00	20	204	375	278	465	665	750	900
7	1,25	16	195	465	316	475	675	748	820
8	1,50	14	181	351	275	485	565	685	776

Пропарка образцов осуществлялась в лабораторной пропарочной камере в течение 4 *час* при максимальной температуре +80°. Естественное твердение образцов проводилось в ваннах с гидравлическим затвором. Для опытов использовался портланд-цемент заводской марки «500», имеющий химический состав (вес %): SiO_2 — 21,78, Al_2O_3 — 5,84; Fe_2O_3 — 4,56; CaO — 65,73; MgO — 1,77; $CaO_{св}$ — 0,29; SO_3 — 0,25, п. п. п.— 0,1.

Минералогический состав цементного клинкера (в %) по данным

лаборатории завода следующий: алита — 55,90; белита — 20,05; трехкальциевого алюмината — 7,69 и четырехкальциевого алюмоферрита — 13,94. Добавки вводились с водой затворения в виде химически чистых реактивов.

О положительном действии добавок хлористых солей на прочность портланд-цемента неоднократно упоминалось в литературе; во многих странах они используются как ускорители твердения вяжущих веществ [1]. Но наряду с этим для каждого вида цемента опытным путем устанавливается вид и оптимальное количество химической добавки.

В работе [2] было доказано положительное влияние хлористых солей кальция и натрия на ускорение твердения портланд-цемента Семипалатинского завода. На Усть-Каменогорском заводе крупнопанельного домостроения используют хлористый кальций в количествах 0,8—1% от веса цемента, для ускорения сроков схватывания пенобетона.

В данном исследовании представляло интерес — детально изучить влияние небольших количеств NaCl и $CaCl_2$ на рост прочности образцов во времени и сравнить их действие с другими химическими добавками (табл. 1, 2).

Как видно из данных табл. 1, добавка хлористого натрия даже в количествах 0,10—0,25% увеличивает прочность цемента, особенно при естественном твердении цементных образцов. Наибольшую прочность показали образцы с добавкой в количестве 0,50—1,25% от веса цемента.

Зависимость предела прочности образцов от времени показывает, что добавка хлористого натрия от 0,1 до 1,5% повышает быстроту твердения семипалатинского портланд-цемента. Так добавка NaCl до 0,25% резко сокращает время начала схватывания цемента со 150 до 28 *мин.*

Таблица 2

Влияние хлористого кальция на прочность цементного камня, твердевшего при пропаривании или в естественных условиях

№ смеси	Добавка, %	Сроки схватывания, *мин*		Прочность образцов на сжатие, *кг/см²*					
				Пропарка 4 *ч*	Естественное твердение, сут.				
		начало	конец		1	3	7	14	28
1	—	150	270	345	165	335	446	544	744
2	0,10	138	243	359	200	440	612	738	792
3	0,25	124	215	374	220	390	541	639	772
4	0,50	106	183	489	240	543	641	690	800
5	0,75	94	160	588	190	488	610	660	765
6	1,00	83	142	556	219	406	566	640	778
7	1,25	75	127	492	225	450	725	825	833
8	1,50	70	116	443	212	380	547	625	785

Наибольший эффект по прочности цементных образцов при пропарке был достигнут с 0,1% NaCl. Для лабораторных опытов использовался плавленый хлористый кальций с содержанием $CaCl_2$ — 93%, $Ca(OH)_2$ — 1% и щелочных металлов — 0,5%.

В отличие от хлористого натрия $CaCl_2$ особенно положительно влияет при пропаривании.

Образцы цемента с добавкой хлористого кальция от 0,10 до 1,50% в 28-суточном возрасте имели прочность при равных остальных условиях ниже, чем с добавками хлористого натрия. Наилучший эффект в ускорении твердения цемента в ранние сроки был получен при содержании $CaCl_2$ в количестве 1—1,25% (табл. 2).

Таблица 3

Влияние хлористого алюминия на прочность цементного камня, твердевшего при пропаривании или в естественных условиях

№ смеси	Добавка, %	Сроки схватывания, *мин*		Прочность образцов на сжатие, *кг/см²*					
				Пропарка 4 ч	Естественное твердение, сут.				
		начало	конец		1	3	7	14	28
1	—	150	270	345	165	335	446	544	744
2	0,1	84	218	388	203	442	469	715	772
3	0,25	54	183	413	290	487	710	798	881
4	0,5	36	135	416	465	632	786	848	925
5	0,75	30	114	342	448	621	682	711	752
6	1,0	23	92	332	329	532	679	703	732
7	1,25	18	85	249	210	411	503	564	686
8	1,5	13	76	205	151	406	529	598	708

Добавка хлористого алюминия существенно отражается на прочности исследуемого портланд-цемента в ранние сроки твердения, что видно из табл. 3. Наибольший эффект ускоряющего действия хлористого алюминия проявляется при добавке $AlCl_3$ в количестве 0,5% к весу цемента. Предел прочности образцов при сжатии в 1-суточном возрасте достигает более 60% от 28-суточной прочности при естественном твердении. При добавках хлористого алюминия сроки схватывания цементного теста сокращаются. Общее время схватывания цементного теста сокращается в два раза по сравнению с исходным.

С увеличением количества добавки хлористого алюминия от 0,5 до 1,5% снижается эффект действия $AlCl_3$ на процесс твердения вяжущего, а при 1,5% $AlCl_3$ предел прочности цементных образцов несколько ниже, чем у исходного цемента без добавок.

Термовлажностная обработка в течение 4 ч незначительно повышает прочность цемента даже с 0,5% хлористого алюминия. При этом прочность портланд-цементных образцов увеличивается всего лишь в 1,2 раза, а при 1,5% $AlCl_3$ понижается на 30% по сравнению с исходным цементом.

Действие $FeCl_3$ на семипалатинский портланд-цемент несколько похоже на действие $AlCl_3$, но слабее, чем при естественном твердении.

Данные табл. 4 показывают, что оптимальная добавка $FeCl_3$ к исследуемому цементу составляет 0,75%. При этом достигается наибольшая

Таблица 4

Влияние хлористого железа на прочность цементного камня, твердевшего при пропаривании или в естественных условиях

№ смеси	Добавка, %	Сроки схватывания, *мин*		Прочность образцов на сжатие, *кг/см²*					
				Пропарка 4 ч	Естественное твердение, сут.				
		начало	конец		1	3	7	14	28
1	—	150	270	345	165	335	446	544	744
2	0,1	90	240	500	219	467	651	703	754
3	0,25	45	205	515	237	513	680	722	769
4	0,5	27	173	547	253	527	694	743	776
5	0,75	25	150	554	294	549	723	778	884
6	1,0	23	134	460	204	475	625	669	789
7	1,25	21	120	446	191	439	549	634	758
8	1,5	18	114	442	180	428	538	628	749

прочность образцов не только в ранние сроки твердения, но и в 28-суточном возрасте. В среднем предел прочности на сжатие за счет добавки $FeCl_3$ увеличивается на 60—70%.

Особенно эффективно действие $FeCl_3$ проявляется при тепловой обработке цемента. Пропарка образцов в течение 4 ч позволяет получать изделия с 70—75% прочностью от проектной. Сроки схватывания цементного теста сокращаются примерно в тех же пределах, что и при добавках хлористого алюминия.

Сравнивая результаты полученных исследований по различным добавкам, с учетом доступности и дешевизны используемых для этого химических веществ, можно сделать вывод, что наиболее рациональной добавкой к портланд-цементу Семипалатинского завода является хлористый натрий. Добавка его в небольших количествах (0,1—0,5%) значительно ускоряет процесс твердения цемента, что подтвердилось также нашими исследованиями по интенсификации твердения легких и тяжелых бетонов с помощью химических добавок мокрого и сухого помола вяжущих веществ.

Использование комплексных методов интенсификации процессов твердения позволит не только значительно сократить технологический цикл производства бетонных и железобетонных изделий, но и уменьшить расход вяжущих материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Вавржин, Р. Крчма. Химические добавки в строительстве. М., Стройиздат. 1964.
2. В. В. Вершинина, Б. А. Голощапов. Влияние ускорителей твердения на прочность семипалатинского портланд-цемента и кузнецкого шлако-портланд-цемента. Бюлл. техн. информ. Мин. строительство КазССР, 1960, № 9.

Б. С. БОБРОВ, Н. М. ПОГОРЕЛОВ
(УралНИИСЖБК, г. Челябинск)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ С КЛИНКЕРНЫМИ МИНЕРАЛАМИ ПРИ ГИДРАТАЦИИ

При решении вопросов, связанных с интенсификацией процессов твердения вяжущих, большое внимание уделяется химическим добавкам. На сегодня исследовано влияние очень многих растворимых солей на гидратацию и твердение портланд-цемента. Значительная часть работ посвящена изучению влияния хлористого кальция, который, как показала практика, является одним из лучших интенсификаторов твердения цемента. Объясняется влияние $CaCl_2$ на твердение цемента различно.

Одни [1] полагают, что процесс твердения цемента ускоряется в результате образования комплексных соединений гидрохлоралюминатов и силикатов кальция. Другие [2] связывают ускорение роста прочности с увеличением вероятности образования центров кристаллизации в единице объема цементного теста за единицу времени. Третьи [3] считают причиной ускорения твердения то, что $CaCl_2$ повышает степень гидратации силикатов кальция, составляющих основную массу цемента. Имеются и другие взгляды на механизм действия $CaCl_2$ [4].

В лаборатории физико-химических исследований УралНИИСтромпроекта изучалось влияние растворимых солей Ca'', K' и Na' на гидратацию клинкерных минералов $3CaO \cdot Al_2O_3$ и $3CaO \cdot SiO_2$. Исследования проводились с помощью измерения контракции при тех же условиях и на тех же самых материалах, которые уже были описаны выше *. Добавки вводились в исследуемый образец в виде растворов вместе с водой затворения.

На рис. 1, *а* приведены кривые контракции C_3A с различным количеством $CaCl_2$. Влияние этой соли на гидратацию трехкальциевого алюмината аналогично действию гипса (см. нашу статью выше). Вначале так же наблюдается сильное замедление гидратации, но по прошествии некоторого времени процесс резко ускоряется и гидратация протекает почти так же, как и без добавок. Величина контракции в точках начала быстрой гидратации пропорциональна количеству добавки. Это видно по графику, в верхней части рис. 1.

Влияние $CaBr_2$, CaI_2 и $Ca(NO_3)_2$ на гидратацию C_3A носит такой же характер, как и в случае $CaCl_2$. Отличие состоит в том, что задержка быстрой гидратации у различных солей при одной и той же концентрации имеет неодинаковую длительность. Для каждой соли контракция в точках перегиба строго пропорциональна количеству добавки. В таблице приведены величины удельной контракции на 1% добавки.

* Б. С. Бобров, М. Б. Эпельбаум, Н. М. Погорелов — статья в данном сборнике.

Надо отметить, что величина контракции в точках перегиба не зависит от начальной концентрации добавки в жидкой фазе. За счет изменения начальной концентрации несколько смещается лишь время начала быстрой гидратации. Численная величина контракции зависит только от абсолютного количества добавки. Замедление гидратации C_3A в присутствии растворимых солей кальция мы объясняем, как и для гипса, уменьшением скорости растворения C_3A в растворе этих солей.

Контракция и удельный вес комплексных солей

Добавляемая соль	Комплексная соль	Контракция на 1% добавки $см^3/100$ г C_3A	Удельный вес комплексной соли
$CaSO_4$	$C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$	0,146 (расчетная)	1,95 [5]
$CaCl_2$	$C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$	0,250	2,09
$CaBr_2$	$C_3A \cdot CaBr_2 \cdot 12H_2O$	0,159	2,21
CaI_2	$C_3A \cdot CaI_2 \cdot 12H_2O$	0,085	2,36
$Ca(NO_3)_2$	$C_3A \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot 12H_2O$	0,242	2,11

Известно [5], что соли кальция способны к образованию комплексных солей типа гидросульфоалюминатов кальция. Этим и обусловлен временный характер замедления гидратации C_3A в присутствии солей кальция. После того, как вся добавка связывается в малорастворимую соль, скорость гидратации C_3A приобретает почти такую же величину, как и без добавки.

Из исследованных солей кальция только для $CaCl_2$ известен состав соответствующего гидрохлоралюмината — $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ [5]. Аналог эттрингита с $CaCl_2$ не образуется. При взаимодействии остальных исследованных солей кальция с C_3A, по-видимому, также образуются только моносоли.

При просмотре под микроскопом суспензий C_3A с $CaBr_2$, CaI_2 и $Ca(NO_3)_2$ наблюдается образование только пластинчатых гексагональных кристаллов, характерных для солей, аналогичных моносульфатной форме гидросульфоалюмината кальция. В таблице для образующихся солей приводятся удельные веса, рассчитанные по контракции. При расчетах предполагалось, что в молекулу комплексных солей, содержащих $CaBr_2$, CaI_2 и $Ca(NO_3)_2$, по аналогии с моносульфатной формой гидросульфоалюмината кальция, входит 12 молекул H_2O.

Характер взаимодействия C_3A со смесью добавок гипса и $CaCl_2$ отражается кривыми контракции, приведенными на рис. 1, *б*. На некоторых кривых видно по два перегиба, которые указывают на последовательность взаимодействия трехкальциевого алюмината с этими добавками. Розенберг [6] на основании исследований состава твердой и жидкой фаз при гидратации C_3A со смесью гипса и $CaCl_2$ показал, что вначале происходит связывание гипса, и только после этого начинается взаимодействие с $CaCl_2$. Те же самые выводы вытекают и из расчета величин контракции по полученным кривым.

При постоянной добавке $CaCl_2$ — 9% и изменяющихся добавках гипса — 11, 20 и 30% величина контракции к началу первого перегиба (точки K, L и M) возрастает пропорционально количеству добавляемого гипса и соответствует образованию эттрингита. Величина контракции

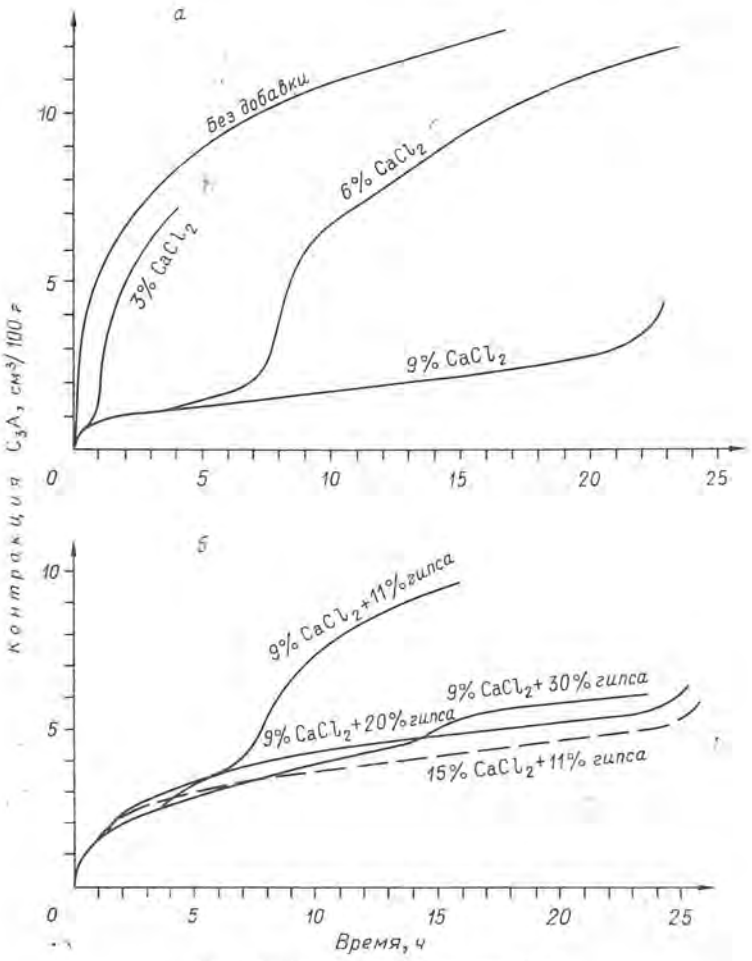


Рис. 1. Кривые контракции C_3A:

а — с различным количеством $CaCl_2$; *б* — с различным количеством $CaCl_2$ и гипса.

между точками первого и второго перегибов (точки второго перегиба N и P) соответствует образованию гидрохлоралюмината кальция.

Следует отметить, что $CaCl_2$ значительно ускоряет взаимодействие C_3A с гипсом. Так, 11% гипса связывается в присутствии $CaCl_2$ меньше, чем за 2 *ч*, в то время как без хлористого кальция эта реакция длится более 10 *ч* и все же заметного ускорения гидратации не происходит, так как последующая реакция взаимодействия C_3A с хлористым кальцием значительно удлиняет период замедленной гидратации.

При исследовании влияния $CaBr_2$ и CaI_2 на взаимодействие C_3A с гипсом таких четких зависимостей, как для $CaCl_2$, не наблюдалось. Добавка этих солей не ускоряет взаимодействия C_3A с гипсом, а, наоборот, несколько удлиняет его. При этом второй перегиб, который соответствовал бы связыванию $CaBr_2$ и CaI_2, виден весьма неотчетливо.

В присутствии хорошо растворимых солей калия и натрия во всех случаях наблюдается уменьшение скорости гидратации C_3A, причем замедление тем больше, чем выше активность добавленного электролита в жидкой фазе. Судя по тому, что на кривых контракции не

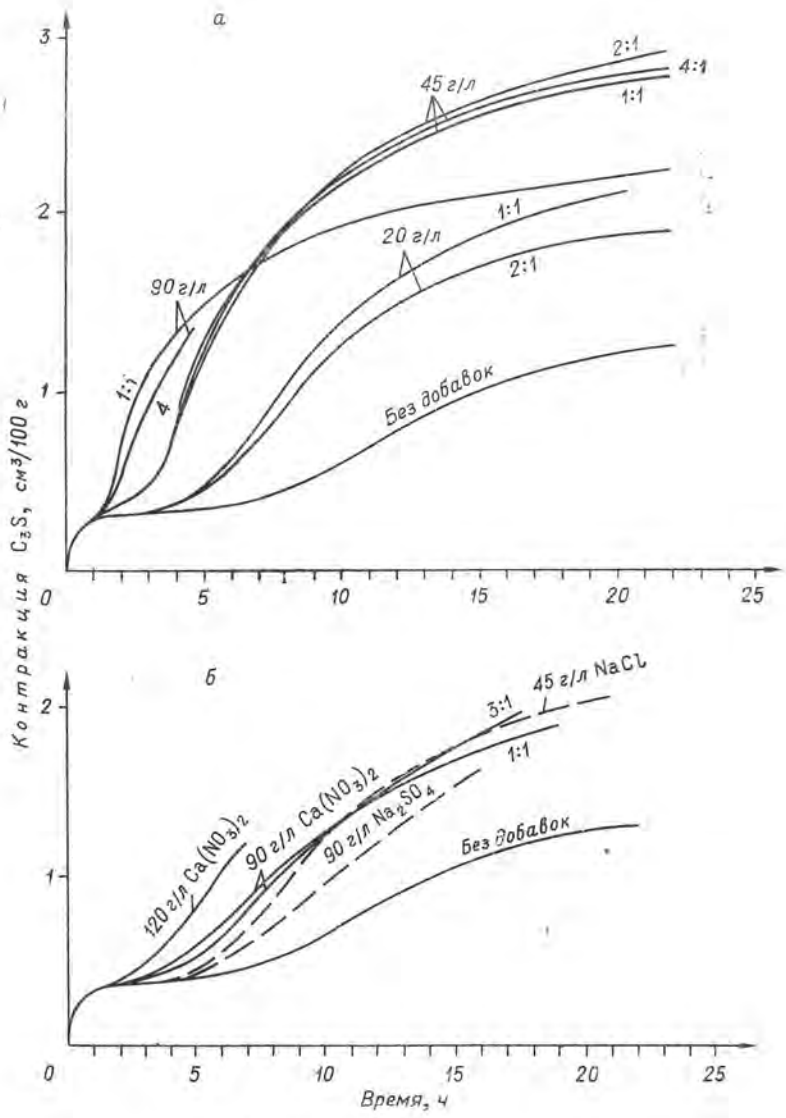


Рис. 2. Кривые контракции C_3S:

а — при различной концентрации $CaCl_2$ в жидкой фазе и изменяющихся соотношениях Ж : Т; *б* — с добавками $Ca(NO_3)_2$, NaCl, Na_2SO_4.

наблюдалось участков перегиба, соли калия и натрия с C_3A не реагируют.

Таким образом, все исследованные соли кальция, калия и натрия в той или иной мере замедляют гидратацию C_3A.

При исследовании влияния $CaCl_2$ на гидратацию C_3S было установлено (рис. 2, *а*), что влияние добавки выражается в сокращении индукционного периода и интенсификации процесса во время периода ускоренной гидратации. При этом сокращение индукционного периода тем больше, чем выше концентрация $CaCl_2$ в жидкой фазе. Что касается второго периода, то, как следует из экспериментальных кривых контрак-

ции, по-видимому, существует оптимальная концентрация $CaCl_2$, при которой скорость гидратации достигает максимума. Интересно, что сокращение продолжительности индукционного периода и увеличение скорости гидратации во втором периоде зависят не от абсолютного количества добавляемого $CaCl_2$, а только от концентрации добавки в жидкой фазе. Это заставляет предполагать, что C_3S в процессе гидратации вообще не взаимодействует с хлористым кальцием или, в крайнем случае, образование каких-либо хлорсиликатов кальция не является основной реакцией.

Действие растворов $Ca(NO_3)_2$, NaCl и Na_2SO_4 на гидратацию C_3S так же, как и у хлористого кальция, сводится к сокращению индукционного периода и интенсификации процесса гидратации во время второго периода (рис. 2, б). При этом продолжительность индукционного периода, как и в случае $CaCl_2$, зависит от концентрации добавки.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что действие добавок солей кальция, калия и натрия — ускорителей твердения — сводится к увеличению степени гидратации силикатов кальция. Комплексные соли с гидроалюминатами и гидросиликатами кальция, по-видимому, не ускоряют твердения.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Горбушина, А. М. Хигерович. Научн. докл. высш. школы, № 3, разд. «Строительство», 1958.
2. В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг, И. А. Смирнова. Докл. международной конф. RILEM. Сборник статей., 1964.
3. Д. Балаж, Ф. Тамаш. Докл. международной конф. RILEM. Сборник статей. М., 1964.
4. Г. Н. Сиверцев, Л. В. Никитина, И. В. Ефимова. Химические процессы твердения бетонов. М., Госстройиздат, 1961.
5. Ф. М. Ли. Химия цемента и бетона. Госстройиздат, 1961.
6. A. M. Rosenberg. I. of the Amer. Concrete Inst., 1964, № 10.

П. Ф. РУМЯНЦЕВ, З. И. СКОТНИКОВА

(Институт химии силикатов АН СССР, г. Ленинград)

ВЛИЯНИЕ ОКИСИ ЛАНТАНА НА КИНЕТИКУ ОБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

Структуры основных клинкерных минералов, трех- и двухкальциевого силиката, а также их твердых растворов с различными соединениями привлекают пристальное внимание исследователей.

В частности, в последнее время Н. А. Тороповым, А. И. Бойковой [1—3] получены интересные данные о структуре твердых растворов, образуемых трехкальциевым силикатом с окислами и силикатами редкоземельных элементов.

В меньшей степени исследовано влияние, которое оказывают окислы редкоземельных элементов на кинетику образования и физико-химические свойства как отдельных клинкерных минералов, так и цементного клинкера в целом.

В настоящей работе изучалось влияние окиси лантана на кинетику образования трехкальциевого силиката, а также на кинетику образования и вяжущие свойства портланд-цементного клинкера. Помимо научно-теоретического значения такое исследование представляет определенный интерес для цементной промышленности, так как небольшие количества окиси лантана могут содержаться в природных или технических компонентах цементной сырьевой шихты, участвовать в процессе обжига клинкера и влиять на вяжущие свойства цемента.

В литературе не имеется данных о влиянии этого окисла на скорость клинкерообразования и на вяжущие свойства цемента.

Для изучения влияния окиси лантана на кинетику образования трехкальциевого силиката из кварцевого песка и углекислого кальция было составлено пять смесей, рассчитанных на получение трехкальциевого силиката стехиометрического состава и содержащих следующие количества окиси лантана в расчете на прокаленное вещество: без добавки 0,01; 0,1; 1,0; 5,0%. Скорость образования трехкальциевого силиката из каждой сырьевой смеси при температуре 1450° С устанавливалась путем определения свободной окиси кальция через каждые 30 *мин* выдержки образцов при указанной температуре. Эта скорость возрастает с увеличением добавки окиси лантана.

Надо полагать, что если окись лантана будет взята не как добавка к шихте, а войдет в состав кварцевого песка, или углекислого кальция или в тот и другой одновременно, то ее ускоряющее действие на образование трехкальциевого силиката станет более активным.

Для выяснения минерализующего действия окиси лантана трехкальциевый силикат, полученный из всех пяти составов, подвергался термографическому, рентгеновскому и петрографическому анализам. Уменьше-

ние величины термических эффектов, а также изменение форм соответствующих участков кривых с увеличением добавки окиси лантана свидетельствует о том, что она входит в структуру трехкальциевого силиката, образуя с последним твердый раствор, и что структура этого раствора по мере увеличения добавки окиси лантана аморфизуется.

Образование твердых растворов подтверждается смещением максимумов интенсивности на ионизационных кривых по мере увеличения

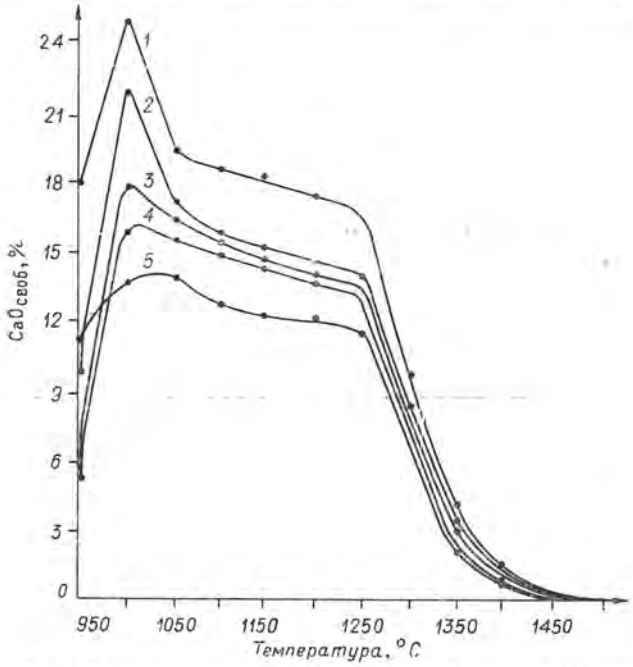


Рис. *1.* Изменение содержания свободной CaO при обжиге клинкеров:

1 — без добавки окиси лантана; *2—5* — с добавками окиси лантана 0,01; 0,1; 1,0; 5,0% соответственно.

содержания окиси лантана. Кроме того, в образцах, содержащих окись лантана, кристаллооптически установлено увеличение показателей светопреломления. При этом следует отметить, что в образцах с содержанием окиси лантана в количестве 5% под микроскопом обнаруживалась свободная окись лантана, следовательно, предел ее растворимости в трехкальциевом силикате менее 5%.

Минерализующее действие окиси лантана можно объяснить следующим образом: она входит в структуру продуктов взаимодействия окиси кремния с окисью кальция, вызывая аморфизацию и уменьшение плотности этой структуры, что обеспечивает большую скорость диффузии через новообразование в местах контакта взаимодействующих частиц и более быстрое формирование легче образуемой структуры трехкальциевого силиката.

Результаты изучения влияния окиси лантана на кинетику образования и структуру трехкальциевого силиката согласуются с данными, полученными в работах Н. А. Торопова и А. И. Бойковой [1—3].

Для изучения была взята сырьевая смесь, рассчитанная на получение клинкера с КН=0,89, кремнеземистым модулем $n=2$ и глиноземи-

стым модулем $p=1{,}1$ без добавки и с добавками 0,01; 0,1; 1; 5% окиси лантана. Смесь подвергалась обжигу в условиях, приближающихся к производственным, т. е. скорость нагрева равнялась 10° С в минуту. Через каждые 50° нагрева, начиная с 950 до 1450° С, от всех обжигаемых составов отбирались пробы и в них определялось содержание свободной окиси кальция.

Результат изучения влияния окиси лантана на скорость связывания окиси кальция (рис. 1) сводится к следующему: от 950 до 1000° С во всех образцах наблюдается увеличение окиси кальция за счет декарбонизации $CaCO_3$. При дальнейшем повышении температуры содержание несвязанной окиси кальция уменьшается, так как декарбонизация $CaCO_3$ заканчивается, а скорость образования двухкальциевого силиката заметно увеличивается.

Рис. 2. Кривые дифференциально-термического анализа цементных клинкеров с добавками окиси лантана:

1 — без добавки окиси лантана; *2—5* — с добавками окиси лантана 0,01; 0,1; 1,0; 5,0% соответственно.

При температуре 1250° С наблюдается перелом на ниспадающей ветви графика. Этот перелом соответствует появлению жидкой фазы клинкера, сопровождающемуся значительным ускорением усвоения окиси кальция и образованием трехкальциевого силиката. Как видно из графика, в подавляющем большинстве случаев для каждой из температур обжига содержание свободной окиси кальция в смесях уменьшается по мере увеличения добавки окиси лантана. Содержание свободной окиси кальция менее 1% достигается тем раньше, чем больше окиси лантана. Таким образом, окись лантана оказывает ускоряющее действие и на процесс клинкерообразования.

Из всех пяти клинкеров, обожженных до 1450° С, путем помола в шаровых мельницах приготовлялся цементный порошок с одинаковой тонкостью помола (через сито № 90 проходило 90—95%).

Прочность образцов, твердеющих во влажных условиях, повышается с увеличением добавки окиси лантана во всех сроках твердения. При твердении в воде такая закономерность не сохраняется. Добавка от 0,01 до 1% лантана способствует увеличению прочности на сжатие во всех сроках твердения, а при увеличении содержания окиси лантана до 5% прочность образцов повышается в течение 14 суток твердения в воде, а затем идет ее снижение по сравнению с цементом без добавки окиси лантана. Следовательно, окись лантана активизирует вяжущие свойства цемента, однако наличие ее в количестве более 5% нежелательно с точки зрения повышения прочности в более поздние (после 14 суток) сроки твердения.

При введении в клинкер окиси лантана до 5% новых химических соединений не возникает. Количество двухкальциевого и трехкальциевого силикатов практически не изменяется. С увеличением окиси лантана изменяются показатели светопреломления как трехкальциевого, так и двухкальциевого силиката, что указывает на образование твердых растворов окиси лантана в клинкере и с двухкальциевым и с трехкальциевым силикатами.

Введение в состав клинкера окиси лантана вызывает изменение его микроструктуры. Увеличение содержания окиси лантана в клинкере сопровождается получением более равномерной структуры с отчетливой кристаллизацией и образованием меньших по размеру удовлетворительно ограненных кристаллов алита и белита.

На термограммах всех изучаемых клинкеров (рис. 2) фиксируются два эндотермических эффекта, один эффект при температуре 1245° С вызывается образованием жидкой фазы, а второй при температуре 1340—1320° С — переходом α' в α-форму двухкальциевого силиката. Как видно из термограмм, окись лантана не вызывает заметного изменения температуры появления жидкой фазы, но снижает температуру перехода $\alpha' \rightarrow \alpha$ форму $2\,CaO \cdot SiO_2$.

Ускорение клинкерообразования под влиянием добавок окиси лантана можно объяснить более быстрым образованием твердых растворов двух- и трехкальциевого силикатов с окисью лантана по сравнению с образованием алита и белита без окиси лантана и более быстрым растворением частиц $2CaO \cdot SiO_2$, содержащего в своем составе окись лантана, в жидкой фазе цементного клинкера при образовании алита.

Активизация вяжущих свойств цементов, в клинкер которых входит окись лантана, обусловлена повышенной химической активностью аморфизированных структур твердых растворов трехкальциевого силиката и двухкальциевого силиката с окисью лантана, проявляющейся в ускорении взаимодействия указанных твердых растворов с водой.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Бойкова, Н. А. Торопов. ДАН СССР, 151, 5, 1114 (1963).
2. А. И. Бойкова, Н. А. Торопов, А. К. Кузнецов. ДАН СССР, 156, 4, 805 (1964).
3. А. И. Бойкова, Н. А. Торопов. ДАН СССР, 156, 6, 1428 (1964).

Ю. М. БУТТ, В. М. КОЛБАСОВ, Г. В. ТОПИЛЬСКИЙ

(МХТИ им. Д. И. Менделеева, г. Москва)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Изучение физико-химических процессов твердения цементов при низких температурах в первую очередь представляет интерес в связи с техническими свойствами формирующегося в этих условиях цементного камня. Знание этих процессов позволит правильно учитывать состав цементов, применяемых при зимнем бетонировании, а также обоснованно регулировать свойства цементного камня изменением температурных условий его твердения.

В данном исследовании использовались синтезированные клинкерные материалы (C_3S, $\beta - C_2S$, C_3A и C_4AF) и алитовые цементы Амвросиевского и Николаевского цементных заводов. Принятые температуры твердения образцов ($1{,}41 \cdot 1{,}41 \cdot 1{,}41$ *см*) составляли: $+20°$ С, $+5$, 0, -5, -10, -15, $\pm 1{,}5°$ С.

Фазовые изменения продуктов гидратации вяжущих изучались с привлечением современных физико-химических методов исследования. Структурная пористость цементного камня определялась методом ртутной порометрии [1]. Объектами исследования служили обломки испытанных на сжатие образцов из клинкерных минералов и цементов, а также суспензии минералов в дистиллированной воде с $Т : Ж = 1 : 25$, хранившиеся при указанных выше температурах.

Исследования показали, что при низких положительных температурах все минералы, кроме $\beta - C_2S$, твердеют достаточно интенсивно (табл. 1).

Так, например, при температуре 0° С первоначально замедленное твердение C_3S затем значительно интенсифицируется. Этому способствует как повышенная растворимость CaC, отщепляемой при гидролизе C_3S, так и высокая степень экзотермичности процесса гидратации трехкальциевого силиката. Поэтому резкое увеличение температуры в некотором микрообъеме в начальный момент активизирует прилегающие участки реагирующей системы и ускоряет тем самым гидратацию и твердение C_3S.

Выделяющаяся при гидратации C_3S $Ca(OH)_2$ является основной кристаллической фазой гидратных новообразований. Выкристаллизовывание ее при $+5°$ С через сутки, а при $+20°$ С через 3—6 *ч* происходит в виде сильноанизотропных зерен, формирующихся в массе геля, окружающего гидратирующиеся частицы минерала. Эти зерна быстро вырастают в призмы с высоким двупреломлением, прямым погасанием и показателями светопреломления $Ng = 1{,}574$ и $Np = 1{,}547$ (рис. 1). Лишь в последующем появляются кристаллы $Ca(OH)_2$ в виде обычно наблюдае-

Таблица 1

Влияние температуры твердения на прочность кли керных минералов и цементов

Наименование вяжущего	Удельная поверхность, $см^2/г$	Норм. густ. теста, %	Температура твердения, °С	Время твердения, сут.					
				1	3	7	28	90	180
				Предел прочности при сжатии, $кг/см^2$					
C_3S	3520	38	20	110	186	299	487	573	630
			0	12	165	236	294	448	607
			—5	6 *	6 *	6 *	61 *	120 *	135 *
			—10	8 *	8 *	6 *	6 *	73 *	86 *
$\beta - C_2S$	3150	26	20	8	11	21	200	445	638
			0	6	11	17	21	56	128
			—5	6 *	8 *	8 *	6 *	4 *	0
C_3A	3400	50	20	8	8	11	11	8	14
			0	57	109	142	187 *	184 *	230 *
			—5	10	25	25	43	75	112
			—10	4	21	21	18	55	96
			—15	6	6	4	6	17	62
C_4AF	2980	33	20	153	227	399	442	448	648
			0	96	154	226	246	312 *	650 *
			—5	25	41	161	186	239	645
			—10	25	27	32	109	227 *	318 *
			—15	4	6	8	6	56 *	86 *
Амвросиевский цемент	3350	25,5	20	346	448	525	775	901	1074
			0	32	235	275	391	434	654
			—5	8 *	28 *	54 *	107 *	302 *	369 *
			—10	8 *	10 *	15 *	65 *	149 *	159 *
			—15	6 *	8 *	8 *	13 *	63 *	68 *
Николаевский цемент	3260	27,0	20	388	516	679	783	925	956
			0	18	238	381	578	591	667
			—5	8 *	22 *	67 *	74 *	234 *	269 *
			—10	8 *	10 *	17 *	43 *	57 *	98 *
			—15	6 *	8 *	8 *	14 *	65 *	69 *

* Образцы, отмеченные звездочкой, имели объемные деформации.

мых изотропных гексагональных пластин, увеличение количества которых сопровождается уменьшением количества призм. При этом период существования призматических кристаллов тем меньше, чем выше температура среды.

Гидратация минеральных составляющих портланд-цемента при пониженных температурах среды сопровождается связыванием повышенного количества воды. Так, по мере снижения температуры среды, степень гидратации C_3S уменьшается, однако количество воды, связываемой новообразованиями, остается постоянным или даже несколько возрастает. Удаление этой дополнительно связанной воды происходит в температурной области обезвоживания гидросиликатов группы тоберморита (175—180° С). Еще более значительным связыванием воды сопровождается гид-

ратация β — C_2S, особенно в системах, богатых водой (Т : Ж = 1 : 25) (рис. 2). Электронографическое исследование β — C_2S, гидратированного при 20° и 5° С, показало, что продуктом гидратации этого минерала при пониженных и нормальных температурах является тоберморит. Причем тоберморит, образующийся при +5° С, имеет деформированную, мало упорядоченную решетку. Это является следствием остаточных деформаций

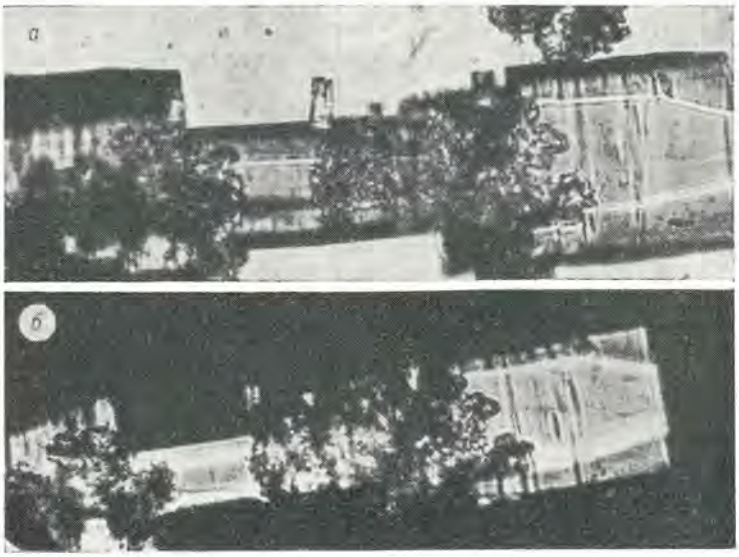


Рис. 1. Формы кристаллов $Ca(OH)_2$ при гидратации: *а* — проходящий свет, без анализатора; *б* — с анализатором (ув. × 400). Суспензии с Т : Ж = 1 : 25. Температура +5° С.

слоистой решетки данного гидросиликата, обусловленных ее набуханием при пониженных температурах, а также потерей межплоскостной воды в вакууме электронографа.

Такому значительному обводнению гидросиликатов способствуют как изменение свойств воды при понижении температуры среды (уменьшение интенсивности теплового движения молекул воды, наличие повышенного количества их ассоциатов с лучшей способностью к адсорбированию), так и свойства тоберморитоподобных гидросиликатов (их большая удельная поверхность, гидрофильность, обусловленная наличием на поверхности гидроксилов, способных вступать в водородные связи с молекулами воды [2], слоистость структуры и т. д.). Характерна большая кристалличность тоберморитоподобных гидратов, образующихся при гидратации C_3S, по сравнению с продуктами гидратации β — C_2S, чем, очевидно, и объясняется их меньшая степень обводненности.

Гидратация высокоэкзотермического C_3A при температурах +5 и 0°С протекает более равномерно, с меньшими перегревами и на бóльшую глубину, чем в нормальных температурных условиях, а также с образованием гексагональных гидроалюминатов кальция — структурноактивных фаз с точки зрения формирования прочного кристаллического сростка. Этим и обусловливается высокая прочность C_3A при пониженных температурах (табл. 1). Гексагональные гидраты представлены четырехкальциевым (различной обводненности) и двухкальциевым гидроалюминатами кальция. Гидроалюминат C_4AH_{12-14} имеет вид почти изотропных или слабоанизотропных пластин с $Ng = 1{,}531$ и $Np = 1{,}520$, с $^d/_n$

— 7,959, 3,956 Å и эндотермическим эффектом при 180—200°, а гидроалюминат C_2AH_{7-8} наблюдается в виде игольчатых кристаллов, представляющих собой пластины, ориентированные в препарате параллельно оси микроскопа с $Ng = 1{,}528$ и $Np = 1{,}510$, с d/n — 5,34, 3,56, 2,87 Å и эндотермическим эффектом при 100—120°.

При гидратации алюминатных минералов в системах, богатых водой и изолированных от воздействия углекислоты воздуха, образуется высоководный гидроалюминат кальция C_4AH_{19} [3, 4]. Образование этого гидрата при пониженных температурах хорошо фиксируется термо- и

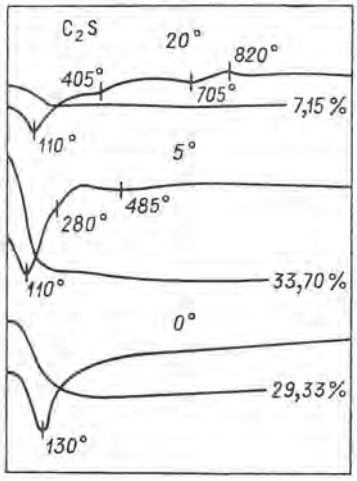


Рис. 2. Термограммы β — C_2S, гидратированного при различных температурах. Время твердения 28 суток. Суспензии с Т : Ж = 1 : 25.

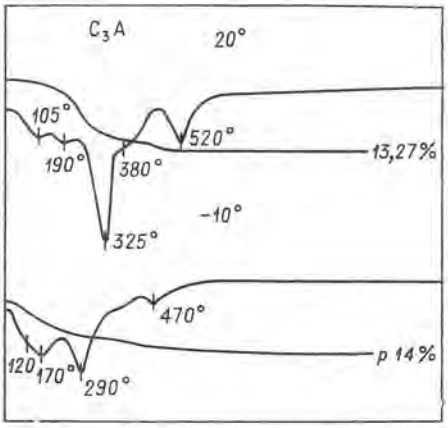


Рис. 3. Термограммы C_3A, гидратированного при +20° и —10° С в течение 10 *мин*. Тесто 1 : 0.

рентгенографически. Связывание повышенного количества воды, появление новых дифракционных максимумов с d/n — 10,60, 5,396, 3,598 Å, наряду с максимумами C_4AH_{12-14}, усиление эндотермического эффекта при 180—200° указывают на образование этой высокогидратированной формы гидроалюмината кальция.

Таким образом, если силикатные минералы при пониженных температурах, в силу особенностей структуры образующихся при этом гидратов, способны сорбировать воду, то алюминатные минералы связывают ее в виде высоководных гидратов.

Основной гидратной фазой алюминатных минералов при нормальной температуре является кубический гидроалюминат кальция, образование которого при пониженных температурах считалось маловероятным. Однако исследования показали, что кубический гидроалюминат кальция при гидратации C_3A в тесте образуется в течение первых 10 *мин* не только при +20° С, но и при —10° С (рис. 3).

Вероятно, быстрое образование кубического гидроалюмината кальция в указанных условиях обусловлено локальными перегревами из-за высокой экзотермии лавинообразного процесса гидратации C_3A. При гидратации C_4AF, протекающей с меньшей скоростью и сопровождающейся соответственно меньшими перегревами, кубический гидроалюминат не образуется уже при температурах +5° С и ниже.

Повышение температуры твердения C_3A до нормальной, вследствие перекристаллизации первоначально образовавшихся гексагональных гид-

роалюминатов кальция в кубический, всегда приводит к спаду прочности. Это обусловлено не только тем, что кубический гидроалюминат кальция из-за своего габитуса не способен к срастанию и созданию мощного кристаллического сростка, как принято считать, но, в основном, вызвано разрыхлением структуры твердеющего C_3A. Перекристаллизация гексагональных кристаллогидратов в кубический C_3AH_6 протекает с уменьшением удельного объема твердой фазы системы и соответственно повы-

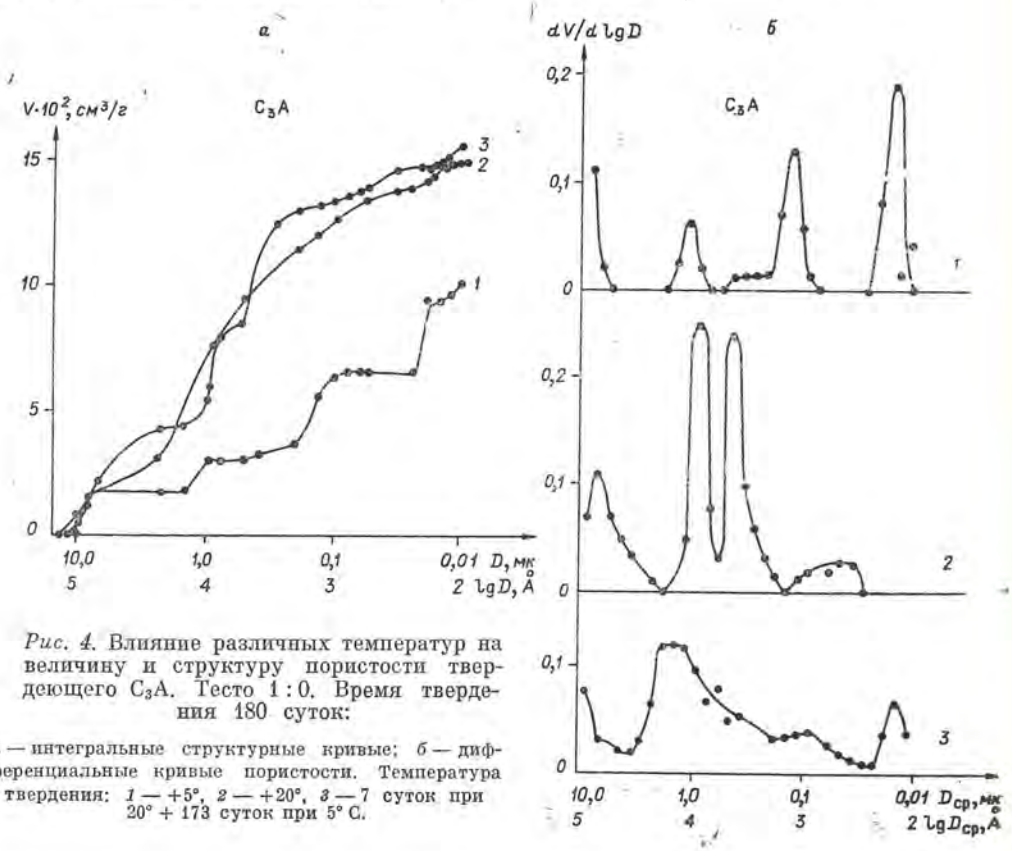


Рис. 4. Влияние различных температур на величину и структуру пористости твердеющего C_3A. Тесто 1 : 0. Время твердения 180 суток:

а — интегральные структурные кривые; *б* — дифференциальные кривые пористости. Температура твердения: *1* — +5°, *2* — +20°, *3* — 7 суток при 20° + 173 суток при 5° С.

шением пористости структуры и снижением ее физико-механических показателей (удельные веса C_3AH_6, C_4AH_{12} и C_2AH_8 соответственно равны 2,52, 2,15 и 1,95 *г/см*³).

Анализ интегральных структурных кривых C_3A, твердевшего при +20 и 5° С, показывает, что общая пористость структуры образцов C_3A, сформированной кристаллами C_3AH_6, значительно больше, чем пористость образцов, состоящих, в основном, из гексагональных гидроалюминатов кальция (рис. 4, *а*).

Структура, сформированная гексагональными гидроалюминатами кальция, является микропористой и характеризуется наличием четырех преимущественных размеров пор (рис. 4, *б*).

Такая микропористая структура соответственно предопределяет развитую внутреннюю удельную поверхность (удельная поверхность C_3A, гидратированного при 20°, 5° и 0° С, определенная путем адсорбции азота, составляет, соответственно 0,584, 9,114 и 10,649 *м*²/*г*). Эти данные свидетельствуют о высокой степени межкристаллического контактирования

структурных слагающих, а следовательно, и о высоких физико-механических свойствах C_3A, твердевшего при пониженных температурах.

Структурные исследования показали, что перекристаллизация гексагональных гидроалюминатов в кубические сопровождается значительным уменьшением внутренней удельной поверхности, а также резким увеличением общей пористости камня и смещением пор по величине и объему в область бо́льших размеров. Это свидетельствует о нарушении межкристаллических контактов, приводящем к спаду прочности C_3A.

Наличие в продуктах твердения C_4AF гексагональных гидроалюминатов кальция, наряду с гелеобразными фазами, позволяет этому минералу набирать значительные прочности при низких положительных и отрицательных температурах (см. табл. 1). В итоге можно считать, что C_3S и C_4AF будут играть определяющую роль в процессах твердения цементного камня при низких положительных температурах.

Отрицательные температуры качественно изменяют процессы гидратации и твердения клинкерных минералов. Повышенная чувствительность силикатных минералов к температуре среды приводит к замедлению или полному прекращению их схватывания и твердения уже при небольших отрицательных температурах (см. табл. 1). Незначительное твердение C_3S при —5 и —10°С наблюдается лишь после 28 суток. Понятно, что медленно гидратирующийся $\beta - C_2S$ при этих температурах вообще не твердеет. Замерзание почти всей воды затворения, не успевающей связаться химически, приводит к значительным объемным деформациям образцов из силикатных минералов.

Быстрогидратирующиеся алюминатные минералы, особенно C_4AF, твердеют вплоть до температуры —15° С. При —5° С C_4AF к 180 суткам по прочности догоняет эталон, а при — 10° С прочность его составляет 50% от прочности эталона.

Быстрая гидратация алюмосодержащих клинкерных минералов приводит к химическому связыванию большей части воды, введенной в систему. Тем самым уменьшается содержание и повышается дисперсность свободной воды, наиболее опасной при замораживании. Благодаря капиллярному (пленочному) эффекту, т. е. понижению температуры замерзания воды с уменьшением радиуса капилляра (толщины пленки), высокодисперсная вода способна переохлаждаться и в последующем активно участвовать в дальнейшей гидратации вяжущего.

Отвердение такой воды сопровождается меньшим кристаллизационным давлением в силу малых размеров образующихся при этом кристаллов льда. Роль дисперсности жидкой фазы в предотвращении разрушения камня при замораживании весьма существенна. Так, при равном содержании свободной воды, объемные деформации наблюдались только у силикатных минералов, что находит объяснение в различной ее дисперсности.

Как и следовало ожидать, алитовые цементы достаточно интенсивно твердеют при низких положительных температурах (см. табл. 1). Медленное первоначальное и интенсивное последующее твердение этих цементов в данных температурных условиях обусловлено превалирующим участием в этом процессе C_3S. Роль же алюминатной составляющей возрастает по мере снижения температуры среды до отрицательных значений. Кинетика твердения цементов в этих условиях определяется, в основном, содержанием и соотношением быстрогидратирующихся алюминатных минералов. Однако прочности, набираемые цементами на морозе, невелики и твердение их сопровождается объемными деформациями.

Небольшая температура замерзания ($-3 \div -4$° С) насыщенного известкового раствора, образующегося при растворении гидролизной CaO, не

позволяет использовать криоскопию раствора для нормального твердения цементов при отрицательных температурах. При —15° С твердение цементов практически прекращается.

Непременным условием твердения цементов при пониженных температурах является значительная воздушная карбонизация их гидратных новообразований. Это обусловлено как повышением растворимости CO_2 воздуха и гидролитически отщепляемой CaO в жидкой фазе при понижении температуры, так и повышением обводненности гидратных продуктов и пористости структуры цементного камня. Максимальная карбонизация цементов наблюдается от 0 до —5° С. При более низких температурах доступ CO_2 воздуха к гидратным продуктам, ввиду замерзания окружающих их водных оболочек, затрудняется и карбонизация уменьшается или вообще прекращается. Оказалось, что карбонизация C_3A, прочность которого в значительной степени определяется фазовым составом его гидратов, сопровождается интенсивным упрочнением (табл. 2). После предварительного твердения при 20° С, несмотря на очень низкую прочность, вследствие перекристаллизации гидроалюминатов в кубическую форму, C_3A, помещенный в среду с температурой +5° С, к 180 суткам хранения стал настолько прочен, что даже превысил прочности фиксируемых при оптимальных температурах твердения (0° и +5° С) (табл. 1, 2).

Таблица 2

Влияние воздушной карбонизации на прочность при пониженных температурах

Время предварит. твердения при 20°С, сутки	T последующего твердения, °С	Время твердения, сут.					
		1	3	7	28	90	180
		Предел прочности при сжатии, *кг/см²*					
—	5	59	67	100	125	180	193
1		—	17	16	48	188	350
7		—	—	—	36	163	318
1	—10	—	7	8	8	13	26

При таком режиме твердения C_3A пропадает второй эндотермический эффект кубического гидроалюмината кальция (550° С) и значительно возрастает эффект диссоциации карбоната кальция. На рентгенограммах появляются новые дифракционные максимумы d/n — 3,59, 3,28, 2,73, 2,06, 1,86, 1,826, 1,65 и 1,48 Å, соответствующие ватериту. Интенсивность же дифракционных максимумов кубического гидроалюмината кальция при этом уменьшается.

Значительный рост прочности C_3A при карбонизации обусловлен, как показали структурные исследования (рис. 4, *б*, *3*), уплотнением его структуры, повышением ее микропористости.

Таким образом, физико-химические процессы твердения цементов и их минеральных составляющих при пониженных температурах обладают рядом существенных особенностей: гидратационной пассивностью силикатов кальция в первоначальный период; повышенным обводнением образующихся гидратов (набухание геля тоберморита — особенно у $\beta - C_2S$. образование C_4AH_{19}); выкристаллизовыванием гидролизной $Ca(OH)_2$ вначале в виде сильнопреломляющих призм; быстрым образованием кубического C_3AH_6 при твердении C_3A в тесте при температурах вплоть до —10° С; метастабильностью C_3AH_6 при пониженных температурах при воз-

действии CO_2 — воздуха; значительной пористостью структур, сложенных кристаллами C_3AH_6 по сравнению со структурами, состоящими в основном из гексагональных гидроалюминатов; значительной карбонизацией цементов в процессе твердения при пониженных температурах; способностью повышения пористости цементов; способностью алюминатных минералов, особенно C_4AF, твердеть при отрицательных температурах и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Беркман, И. Г. Мельникова. Структура и морозостойкость стеновых материалов. М., Госстройиздат, 1962.
2. Ф. Д. Овчаренко. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев, 1961.
3. M. H. Roberts. I. Appl. Chem, vol. 7, pt. 10, 543—546, 1957.
4. W. Dosch, H. Strassen. Zement-Kalk-Gips. 1965, 18, № 5, 233—237.

Н. Ф. ФЕДОРОВ, Ю. П. РЖАНИЦЫН

(Ленинградский технологический ин-т им. Ленсовета)

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТВЕРДЕНИЯ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА, СОДЕРЖАЩИХ β — C_2S В УСЛОВИЯХ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ И ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР

При исследовании влияния добавки поташа на прочность минералов портланд-цементного клинкера было установлено интенсифицирующее действие его на твердение β — C_2S в составе растворов 1 : 3 [1]. Можно ожидать, что такие побочные продукты металлургического и глиноземного производства, как нефелиновый шлам и гранулированный доменный шлак, богатые содержанием β — C_2S при затворении на поташе дадут положительный эффект.

Таблица 1

Наименование продукта	Содержание, %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	ΣR_2O	MnO	S	п.п.п.
Шлам	27,58	4,13	2,97	52,56	2,87	1,45	—	—	7,98
Шлак	39,03	6,10	0,65	39,5	10,12	—	0,35	0,55	—

В проведенных исследованиях были использованы гранулированный доменный шлак Череповецкого металлургического комбината и нефелиновый шлам Волховского глиноземного завода, а также пикалевский портланд-цемент. Химический состав шлама и шлака приведен в табл. 1.

Таблица 2

№ смеси	Состав вяжущего, %	
	портланд-цемент	шлам (или шлак)
I	—	100
II	25	75
III	50	50
IV	75	25

Шлам и шлак размалывались до удельной поверхности порядка 4000 *см*^{2}/*г*, определяемой методом воздухопроницаемости. Шлам предварительно просушивался при температуре 600° С. Испытание на прочность при сжатии проводилось по методике малых образцов в тесте и растворах 1 : 3. Порошок молотого шлама и шлака затворялся водными растворами поташа заданной плотности. Смесь тщательно перемешивалась

до получения однородной тестообразной массы, укладывалась в формы и уплотнялась на встряхивающем столике. При изготовлении образцов состава 1 : 3 молотый шлак и шлам перемешивали с песком, затворяли раствором поташа и снова перемешивали в течение 2—3 *мин.*

Поташ вводился вместе с водой затворения в количестве 3, 7, 10 и 15% от веса вяжущего. Наряду с образцами состава 1 : 3, приготовленными на вяжущем из чистого шлама и шлака, испытывались образцы на смешанном вяжущем — шлам (шлак) плюс портланд-цемент. Состав смесей приведен в табл. 2.

Образцы состава 1 : 3 твердели во влажном пространстве (над водой, в эксикаторе) при нормальной температуре и в холодильной камере при отрицательных температурах, а образцы из теста твердели только в нормальных условиях.

Таблица 3

№ смесей со шламом	Добавка поташа, %	Температура твердения, °С									
		+20					—10				
		Сроки испытания образцов (в сутках)									
		3	7	14	28	90	3	7	14	28	90 (28 при —10°С; 62 при +20°С)
		Предел прочности при сжатии, *кг/см²*									
I	—	0	0	0	0	0	0	0	0	3	15
	3	0	4	6	7	45	0	2	7	18	30
	7	0	0	0	0	0	0	6	8	34	61
	10	0	0	0	0	32	0	15	16	45	80
	15	0	0	0	0	37	0	9	9	45	125
II	—	7	24	55	95	105	0	0	4	7	15
	3	26	65	67	100	150	5	11	19	30	61
	7	34	81	97	115	170	17	30	46	80	150
	10	39	81	90	125	185	21	35	58	90	180
	15	36	75	97	135	210	10	30	38	75	170
ItI	—	50	105	127	150	195	8	15	24	37	65
	3	60	90	90	120	142	25	40	52	75	105
	7	69	97	95	135	150	60	67	100	125	165
	10	62	90	105	135	150	61	67	110	150	220
	15	—	97	112	165	185	34	80	105	150	240
IV	—	122	160	190	200	250	11	35	36	90	—
	3	110	120	140	165	200	45	80	80	135	170
	7	105	112	140	160	210	97	110	155	210	220
	10	90	112	135	172	220	90	110	165	210	240
	15	90	120	150	195	210	37	120	—	220	245

После 28-дневного пребывания в холодильной камере образцы продолжали твердеть в нормальных условиях. Результаты испытаний на прочность при сжатии образцов состава 1 : 3 на смешанном вяжущем представлены в табл. 3 и 4.

Приведенные значения прочностей имеют относительный характер, поскольку испытания проводились на малых образцах $1{,}41 \times 1{,}41 \times 1{,}41$ *см.* Согласно литературным данным [2, 3], переводный коэффициент для прочности от малых образцов к стандартным колеблется в пределах $2{,}3 \div 2{,}5$. В таблицах приведены значения прочностей без учета поправочного коэффициента.

Шлак и шлам в составе растворов 1 : 3 при затворении на воде обладают очень незначительной вяжущей способностью. Для шлама проч-

Таблица 4

№ смесей со шлаком	Добавка поташа, %	Температура твердения, °С: +20				−20		Различные температуры	
		Сроки испытания образцов (в сутках): 7	14	28	90	7	14	28 (14 при −20°С; 14 при −10°С)	90 (14 при −20°С; 14 при −10°С; 62 при +20°С)
		Предел прочности при сжатии, кг/см²							
I	—	1	11	13	20	2	2	2	—
	7	2	2	11	35	3,5	12	15	135
	10	2	3	19	50	1,5	13	15	150
	15	3	5	30	65	1,5	10	15	210
II	—	45	45	56	—	1	1	2	—
	7	57	70	75	100	21	43	100	120
	10	67	75	80	150	14	36	41	140
	15	62	77	90	135	5	15	52	135
III	—	92	98	95	—	1	2	15	—
	7	90	105	100	135	43	72	135	150
	10	70	106	112	140	41	81	127	150
	15	98	117	120	230	6	33	142	150
IV	—	120	125	135	—	1	2	15	—
	7	77	107	105	140	36	67	142	150
	10	105	106	105	150	42	83	150	150
	15	100	117	105	230	4	32	120	180

ность даже в возрасте 3 месяцев остается равной нулю. При затворении шлама и шлака на растворах поташа нарастание прочности происходит также медленно, и только в поздние сроки (3 месяца) прочность достигает более или менее значительной величины.

С увеличением содержания портланд-цемента (смеси II, III, IV) прочность смесей при затворении на воде закономерно возрастает. Влияние поташа на кинетику роста прочности определяется составом смеси. При содержании портланд-цемента в составе смешанного вяжущего до 50% поташ вызывает увеличение прочности. Так, для смеси II при 15%-ной добавке поташа прочность в 28-дневном возрасте примерно в 1,5, а в 3-месячном в 2,0 раза выше, чем при затворении на воде. При содержании портланд-цемента в составе смешанного вяжущего свыше 50% добавка поташа при твердении в нормальных условиях несколько снижает прочность образцов. Это объясняется тем, что в работе использовался цемент с повышенным количеством C_3S, а, как нами было установлено ранее, поташ несколько снижает прочность C_3S в составе образцов 1 : 3 при нормальных условиях твердения.

При твердении в условиях отрицательной температуры добавка поташа обеспечивает более интенсивный рост прочности для всех четырех смесей по сравнению с образцами без добавки K_2CO_3. Как видно из приведенных в табл. 4 значений прочности для смеси I (без портланд-цемента), поташ не только обеспечивает протекание процесса гидратации благодаря присутствию незамерзающей жидкой фазы, но и интенсифицирует процесс твердения. Поташ обеспечивает больший прирост прочности для смесей с более низким содержанием портланд-цемента, но абсолютные значения прочности увеличиваются по мере повышения содержания портланд-цемента в составе сложного вяжущего. Для обеспечения наибольшей прочности оптимальной является добавка поташа в количестве 10% от веса вяжущего. Увеличение добавки сверх 10%

не приводит к значительному нарастанию прочности. После месячного твердения при отрицательной температуре и дальнейшем твердении в нормальных условиях образцы, затворенные на растворах поташа, продолжают интенсивно набирать прочность.

Для выявления вяжущих свойств шлака и шлама в чистом виде с добавкой поташа были испытаны образцы из теста 1 : 0, твердевшие в нормальных условиях. Результаты испытания этих образцов на прочность при сжатии приведены в табл. 5.

Таблица 5

Добавка поташа, вес. %	В/Т	Возраст образцов (в сутках)									
		Шлам					Шлак				
		14	28	90	360	540	14	28	90	360	540
		Прочность образцов на сжатие, *кг/см²*									
0	0,41	6	10	45	255	340	9	60	250	375	405
6	0,41	32	232	350	425	450	46	405	410	550	615
8	0,41	42	255	360	430	450	120	435	540	595	615
12	0,41	54	195	210	440	450	160	405	570	605	615

Как это видно из таблицы, шлам и шлак в тесте при затворении растворами поташа обладают высокой гидравлической активностью.

Поташ особенно сильно интенсифицирует процесс нарастания прочности в начальный период. С увеличением времени твердения влияние поташа сказывается все меньше, но даже в возрасте 1,5 лет прочность образцов с добавкой поташа в 1,3—1,5 раза превышает прочность образцов, затворенных на воде. В то же время, как было показано выше, прочностные характеристики шлака и шлама при твердении в составе раствора 1 : 3 очень низки. Это расхождение, по-видимому, объясняется тем, что когезия шлака и шлама при затворении растворами поташа превосходит их адгезию, т. е. сцепление частиц вяжущего между собой значительно сильнее сцепления их с песком.

Проведенные исследования показали, что поташ, введенный вместе с водой затворения, значительно активизирует процесс твердения шлака и шлама в чистом виде. Это открывает возможности для получения дешевых строительных изделий высокой механической прочности на основе шлаков и шламов. Установлена зависимость прочности сложного вяжущего с различным процентным содержанием шлама и шлака от количества добавки поташа и температурных условий твердения. При затворении на растворах поташа цементы, содержащие до 50% промышленных отходов (шлак или шлам), по своим прочностным свойствам при твердении в условиях отрицательных температур почти не уступают в месячном возрасте прочности чистого портланд-цемента, твердевшего в нормальных условиях. Ввиду того, что стоимость шлаков и шлама значительно ниже стоимости портланд-цемента, использование смешанных вяжущих при отрицательных температурах до —15° С должно быть экономически оправдано.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Давидсон, Н. Ф. Федоров, Ю. П. Ржаницын. О гидратации минералов портланд-цемента, затворенных на растворах поташа, в условиях отрицательных температур. Докл. на XXII науч. конф. ЛИСИ, Л., 1964.
2. Ю. М. Бутт. Практикум по технологии вяжущих веществ и изделия из них. М., Промстройиздат, 1963.
3. Н. А. Торопов. Химия цементов. М., Промстройиздат, 1956.

А. А. ЛОКОТЬ, Р. Д. АЗЕЛИЦКАЯ, И. Ф. ПОНОМАРЕВ
(*Новочеркасский политехнический институт*)

ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА И СПОСОБА ПОМОЛА ЩЕЛОЧЬСОДЕРЖАЩЕЙ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ НА МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ЕЕ ОБЖИГЕ

Важную роль в процессах минералообразования клинкера играет гранулометрический состав измельченной сырьевой смеси. Несмотря на повышенный интерес к этому вопросу ряда советских и зарубежных исследователей (Ю. М. Бутт, И. В. Кравченко, В. В. Тимашев, М. М. Сычев, Каджи, Хендрикс и др.), которые высказываются в пользу необходимости подбора рационального (оптимального) гранулометрического состава цементной сырьевой смеси, в этой области остается много невыясненных вопросов.

В работе И. В. Кравченко, М. Т. Власовой и Б. Е. Юдович [1] была установлена прямая зависимость удельной поверхности от гранулометрического состава сырьевых смесей, измельченных в одинаковых условиях.

В данной работе поставлены следующие задачи: 1) выяснение связи между удельной поверхностью и гранулометрическим составом химически однородной сырьевой смеси, измельченной в различных условиях; 2) изучение характеристики процесса минералообразования в смесях с одинаковой удельной поверхностью, но различным гранулометрическим составом [2]; 3) исследование процессов минералообразования на щелочесодержащей сырьевой смеси с различными гранулометрическими составами.

Использовано щелочесодержащее сырье Красноярского цементного завода. Для получения различного гранулометрического состава, который определяли методом Сабанина, сырьевую смесь с КН = 0,88 и $n = 2{,}43$ размалывали в различных условиях (сухой и мокрый помолы). Удельную поверхность измельченных смесей определяли поверхностемером ПСХ-2. Для изучения процесса минералообразования в полученных смесях различного гранулометрического состава образцы этих смесей обжигали при $T = 1100$, 1300, 1500° С. Продукты обжига исследовали методами химического, петрографического и рентгенографического анализов.

В табл. 1 приведены результаты определения гранулометрического состава и удельной поверхности измельченных сырьевых смесей. Анализ этих данных показывает, что прямой зависимости удельной поверхности от гранулометрического состава в сырьевых смесях, измельченных в различных условиях помола, в отличие от смесей, измельченных в одинаковых условиях [1], не установлено.

Удельная поверхность сырьевых смесей, измельченных в различных условиях, не возрастает с увеличением количества мелкой фракции и уменьшением содержания крупной фракции в составе продуктов помола.

Таблица 1

Характеристики измельченных сырьевых смесей по удельной поверхности и гранулометрическому составу

№ варианта	Удельная поверхность, $см^2/г$	Гранулометрический состав (в %) фракции (в *мк*)			Условия и время помола
		<10	10—50	50—100	
1	4000	52,90	35,70	11,50	Мокрый, ф. б. 1 *ч* 35 *мин*
2	5000	52,80	23,70	23,20	Мокрый, м. б. 1 *ч* 40 *мин*
3	6300	60,60	35,00	4,40	Мокрый, ф. б. 2 *ч* 35 *мин*
4	6200	65,40	19,10	15,50	Сухой, м. б. 3 *ч* 05 *мин*
5	6300	67,00	29,00	4,00	Мокрый, м. б. 3 *ч* 35 *мин*

Например, большей удельной поверхности соответствует большее количество крупных фракций (с размерами частиц 50—100 *мк*) вариантов 1-го и 2-го помола, выполненного в разных условиях.

Способ помола сырьевых смесей оказывает влияние на гранулометрический состав продуктов измельчения. При мокром помоле (вариант 5), по сравнению с сухим (вариант 4), сырьевые смеси, измельченные в течение, примерно, одинакового времени, имеют одинаковые удельные поверхности, повышенное количество фракций с размерами частиц 50—10 *мк* и менее, но пониженное количество фракций с размерами частиц 50—100 *мк*. Причина этого явления заключается в физико-минералогических свойствах измельчаемой сырьевой смеси и среды, в которой происходит измельчение.

В практике производства существует мнение, что высокое качество клинкера при мокром измельчении сырьевых материалов обусловливается лучшей гомогенизацией сырьевой смеси при помоле по сравнению с сухим измельчением.

Наше исследование позволяет дополнить объяснение положительного влияния мокрого измельчения сырьевых смесей на качество клинкера тем, что при мокром помоле образуется оптимальный гранулометрический состав с повышенным содержанием в продукте измельчения фракции с размерами частиц 50—10 *мк*. Примером этому могут служить результаты обжига сырьевых смесей (варианты 5 и 3 табл. 2.)

Таблица 2

Результаты гранулометрического и химического анализов продуктов обжига

№ варианта	Гранулометрический состав (в %) фракции (в *мк*)			Температура (°С) и время обжига									Примечания
				1100 (4 *ч*)		1300 (1 *ч* 30 *мин*)		1500 (50 *мин*)					
				Содержание, %									
	10	10—50	50—100	$CaO_{своб}$	нерастворимый остаток	$CaO_{своб}$	нерастворимый остаток	$CaO_{своб}$	нерастворимый остаток	Na_2O	K_2O	R_2O	
1	52,90	35,70	11,40	22,10	14,80	9,70	6,10	—	3,45	0,41	0,52	0,93	Мокрый помол, ф. б.
2	52,80	23,70	23,20	37,10	12,30	18,50	6,90	—	2,30	0,12	0,04	0,16	Мокрый помол, м. б.
3	60,60	35,00	4,40	14,50	13,80	6,20	4,60	—	4,20	0,43	0,50	0,93	Мокрый помол, ф. б.
4	65,40	19,10	15,20	40,30	12,20	19,45	6,90	—	2,30	0,10	0,04	0,14	Сухой помол, м. б.
5	67,00	29,00	4,00	30,20	13,90	14,50	5,20	—	2,50	0,15	0,06	0,21	Мокрый помол, м. б.

Примечания: 1. В необожженной сырьевой смеси содержание $R_2O = 1{,}19\%$. 2. Удельная поверхность смесей 3—5 вариантов равна 6200—6300 $см^2/г$.

Как известно, при температуре 1100° С начинает связываться своб. CaO. При этом образуются первичные клинкерные минералы C_5A_3, C_3A, C_2F, C_2S. Наиболее быстрое связывание CaO при указанной температуре происходит в образцах 1 и 3, сырьевая смесь которых отличается несколько повышенным количеством частиц размером 10—50 *мк* (см. табл. 2). Следовательно, в этом случае создаются наиболее благоприятные условия для протекания реакций в твердой фазе, в результате которых образуются названные минералы. Объяснить это можно тем, что реакции в твердой фазе частично определяются величиной контактной поверхности между реагирующими частицами. Увеличение этой поверхности ускоряет реакции клинкерообразования, происходящие в твердой фазе.

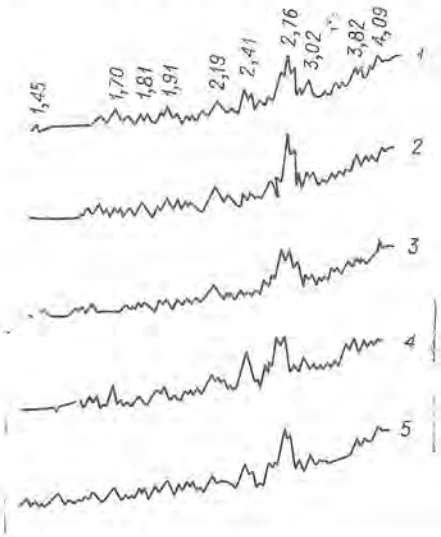


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов обжига при 1300° С в соответствии с вариантами, приведенными в табл. 2:

1 — вариант 2; *2* — 1; *3* — 3; *4* — 4; *5* — 5.

В измельченной сырьевой смеси такие условия могут быть достигнуты при определенном соотношении наи-

Рис. 2. Рентгенограмма нерастворимого остатка образцов, обожженных при 1500° С.

более реакционноспособных фракций (в нашем случае фракции с размерами частиц 50—10 *мк* и менее), т. е. при оптимальном гранулометрическом составе.

С дальнейшим повышением температуры в обожженных образцах увеличивается количество C_3A; C_2F переходит в состав алюмоферритов кальция, увеличивается количество белита, а при температуре 1100—1300° С в цементном клинкере образуется большее количество жидкой фазы, что существенно ускоряет процесс образования клинкерных минералов. Вполне закономерно, что в нашем исследовании наиболее полное связывание CaO при 1300° С наблюдается в тех образцах (1 и 3), в которых и она при 1100° С начала быстрее связываться с образованием первичных клинкерных минералов.

На рентгенограммах, снятых с образцов 1 и 3, обожженных при 1300° С (рис. 1), дифракционные максимумы, характерные для клинкерных минералов C_3S, β — C_2S, γ — C_2S, C_3A и алюмоферритов кальция, выражены лучше, чем в образцах других вариантов. Этот факт свидетельствует о большем содержании кристаллической фазы и о лучшей ее кристаллизации.

Таким образом, влияние оптимального гранулометрического состава сырьевых смесей сказывается благоприятно на минералообразовании клинкера при реакциях в твердой фазе.

Анализ результатов определения нерастворимого остатка в образцах позволяет отметить, что в образцах 1, 3, и 5 содержится большее количество нерастворимого остатка, чем в образцах 2 и 4.

Нерастворимый остаток в образцах, обожженных при 1100° С, представляет собой кремнезем и глинистые минералы, не разложившиеся на составные окислы.

Образцы 1, 3 и 5 были изготовлены из сырьевых смесей с повышенным содержанием фракции с размерами частиц 50—10 *мк*.

По данным проведенного нами минералогического анализа, фракция с размерами частиц 50—10 *мк* характеризуется повышенным содержанием кварца и полевого шпата, которые относятся к наименее реакционноспособным минералам в составе исследуемой глины. Это и послужило причиной для образования повышенного количества нерастворимого остатка в образцах, обожженных при 1100° из сырьевых смесей с повышенным количеством фракции с размерами частиц 50—10 *мк*.

Кажущееся на первый взгляд противоречие — замедление разложения глинистых минералов, с одной стороны, и более полное усвоение CaO в тех же образцах (1 и 3) — с другой, объяснимо более быстрым переходом промежуточных клинкерных минералов C_5A_3 и C_2F в конечные C_3A и алюмоферриты кальция за счет большей контактной поверхности.

Таким образом, повышенное количество фракции с размерами частиц 50—10 *мк* в сырьевой смеси является причиной замедления разложения полевого шпата на составные окислы, но создает благоприятные условия для усвоения CaO.

Величина изменения нерастворимого остатка в образцах 1, 3 и 5, обожженных в интервале температур 1100—1300°, больше, чем в 1 и 4. Процент уменьшения величины нерастворимого остатка в интервале температур 1100—1300° в образцах 1, 3 и 5 составляет от 7,70 до 9,20%, в то время как для образцов 2 и 4 — 5,30—5,4%. Это возможно объяснить большей скоростью протекания процессов минералообразования в сырьевых смесях, имеющих повышенное количество фракции с размерами частиц 50—10 *мк*.

Величины нерастворимых остатков в образцах, обожженных при температуре 1500° С из сырьевых смесей вариантов 1 и 3, больше, чем вариантов 2, 4 и 5.

Варианты 1 и 3 отличаются от вариантов 2, 4 и 5 в исследуемой сырьевой смеси повышенным количеством фракции с размерами частиц 50—10 *мк*, для которой характерно повышенное содержание кварца и полевого шпата.

Нерастворимый остаток подвергнут рентгенографическому и химическому анализам (рис. 2).

Характер этой рентгенограммы позволяет заключить, что нерастворимый остаток представляет собой рентгеноаморфное стекловидное вещество. Химический состав его (в %) следующий: SiO_2 — 90,74; CaO — 0,61; Al_2O_3 — 5,62; Fe_2O_3 — 0,18; п. п. п. — 2,24; ΣR_2O — 0,61.

Из приведенных данных (химический состав и рентгенограмма, рис. 2) следует, что при наличии в составе цементной сырьевой смеси R_2O возможно образование нерастворимого стекловидного вещества, приближающегося по своему химическому составу к стеклам, образующимся в шлаковых расплавах [3].

Петрографический и рентгенографический (см. рис. 2) анализы образцов, обожженных при 1500° С, позволяют установить связь между гранулометрическим составом сырьевой смеси, фазовым составом клинкера и размерами образующихся клинкерных минералов.

Для образцов с повышенным содержанием в сырьевой смеси фракции с размерами частиц 50—10 *мк* (варианты 1 и 3) характерно уменьшение количества C_3S. Кристаллы C_3S почти сплошь покрыты остаточным белитом. Размеры кристаллов алита мелкие — 20—30 *мк*, но встречаются скоп-

ления более крупных кристаллов вытянутой формы с размером в поперечнике до 100—150 *мк*. В незначительном количестве присутствуют минералы, которые по своим оптическим свойствам могут быть отнесены к щелочному соединению $KC_{23}S_{12}$ или $\alpha' - C_2S$. В количественном отношении над кристаллической фазой преобладает изотропное стекловидное вещество и белита больше по сравнению с алитом. Форма кристаллов белита неправильная, округлая, с размерами 40—50 *мк*. Наряду с β-формой белита присутствует γ-форма.

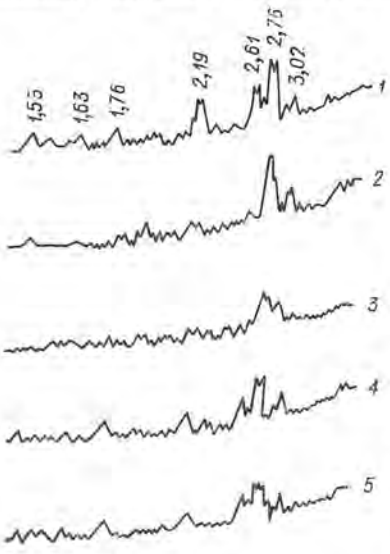


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов обжига при 1500° С в соответствии с вариантами, приведенными в табл. 2:

1 — вариант 2; *2* — 1; *3* — 3; *4* — 4; *5* — 5.

Характер дифракционных максимумов на рентгенограммах, представленных на рис. 3, свидетельствует об уменьшении интенсивности кристаллизации клинкерных минералов (*1* и *3*) — уменьшение количества кристаллических продуктов и менее упорядоченное строение кристаллических решеток.

Полученные результаты позволяют заключить, что повышенное содержание частиц размером 50—10 *мк* в составе сырьевой смеси способствует сильному увеличению количества жидкой фазы (и повышенному содержанию в ней R_2O, о чем свидетельствуют результаты химического анализа), что создает неблагоприятные условия для формирования клинкерных минералов. Результаты определения количества оставшихся R_2O в продуктах обжига при температуре 1500° дали возможность установить следующее.

Способ измельчения сырьевой смеси оказывает влияние на улетучивание R_2O в процессе обжига.

При обжиге сырьевых смесей, измельченных сухим способом (вариант 4, табл. 2), количество улетучившихся R_2O больше, чем при обжиге сырьевых смесей, измельченных мокрым способом (вариант 5, табл. 2).

С увеличением количества фракций с размерами частиц 50—10 *мк* в сырьевой смеси летучесть R_2O уменьшается. Объяснить это можно тем, что увеличение фракции 50—10 *мк* приводит к увеличению контактной поверхности между реагирующими частицами, следствием чего является повышение содержания расплава в обожженном клинкере.

Окислы щелочных минералов понижают температуру появления жидкой фазы. Это обстоятельство является причиной малой летучести R_2O из обжигаемого материала.

Таким образом, рациональный подбор гранулометрического состава дает возможность перевести R_2O в стекловидную фазу клинкера.

ВЫВОДЫ

1. При измельчении цементной сырьевой смеси различными способами помола (сухим и мокрым) прямой зависимости удельной поверхности от гранулометрического состава установить не удалось. Способ помола сырьевых смесей оказывает влияние на фракционный состав измельченной сырьевой смеси.

2. В продуктах обжига при T=1300° из сырьевых смесей, имеющих одинаковую удельную поверхность, но различный гранулометрический состав, количество оставшейся свободной CaO зависит от гранулометрического состава сырьевой смеси.

3. В реакциях в твердой фазе оптимальный гранулометрический состав создает благоприятные условия для образования клинкерных минералов, более быстрого связывания CaO и для большего содержания и лучшей кристаллизации кристаллической фазы. Образование C_3A и алюмоферритов кальция идет более эффективно, чем C_2S.

4. Оптимальный гранулометрический состав дает повышенное количество жидкой фазы в клинкере.

В повышенном количестве жидкой фазы растворяется большее количество R_2O, тем самым ухудшая условия кристаллизации и уменьшая содержание в клинкере C_3S.

5. В клинкере, обожженном из сырьевой смеси, сухого способа измельчения, остается меньше R_2O по сравнению с клинкером, полученным из сырьевой смеси мокрого помола.

Определенный гранулометрический состав измельченных сырьевых смесей дает возможность в процессе обжига перевести R_2O в состав малорастворимого стекловидного вещества.

6. Оптимальный гранулометрический состав дает возможность снизить температуру обжига в среднем на 50° С.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Кравченко, М. Т. Власова, Б. Э. Юдович. Тр. НИИЦемента, вып. XX, 1965.
2. М. М. Сычев. Технологические свойства сырьевых цементных шихт. Л.— М., Госстройиздат, 1962.
3. И. Ф. Пономарев. Огнеупорные материалы. Издатком ВТУЗов, Томск, 1931.

Б. Н. БОГОМОЛОВ

(СибНИИЦемент, г. Красноярск)

ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ СПЕЦИАЛЬНЫХ ЦЕМЕНТОВ СИБИРИ

Современное производство специальных цементов связано с необходимостью глубоких и разносторонних исследований, охватывающих широкий круг вопросов экономического и технического характера. Первостепенное значение при этом сохраняют вопросы эффективного использования мощности оборудования, высокой производительности труда и автоматизации производства.

В Сибири имеется минеральное сырье, необходимое для производства всех известных видов цементов. Месторождения, как правило, достаточно полно разведаны, большинство из них в настоящее время разрабатывается для удовлетворения нужд различных отраслей народного хозяйства, включая и промышленность строительных материалов.

Работая в числе других организаций над проблемой обеспечения восточных районов страны высококачественными вяжущими материалами на местном сырье, СибНИИЦемент добился положительных результатов.

Тщательное изучение и подбор эффективных кремнеземистых компонентов позволили институту организовать производство сульфатостойких цементов на Тимлюйском заводе, разработать технологию получения цветных цементов на Яшкинском заводе, дать конкретные предложения по существенному улучшению качества цемента на Чернореченском и Спасском заводах.

На Тимлюйском заводе этим сырьем оказались порфироиды, мощные пласты которых до последнего времени являлись отвальной породой разрабатываемого карьера известняка. Высокая реакционная способность кремнезема в этих породах дает возможность получать сульфатостойкие цементы хорошего качества с плавным снижением содержания в клинкерах трехкальциевого алюмината (практически до нуля). При этом существенного изменения технологических процессов подготовки сырья и обжига не требуется. На Чернореченском заводе, качество продукции которого колеблется, подтверждена целесообразность перехода к полной замене глинистых сланцев суглинками. Для повышения качества и регулирования свойств цементов на Спасском заводе значительный интерес представляет использование титансодержащих глин. И, наконец, обследование и изучение большой группы кремнийсодержащих пород для производства цветных цементов позволило доказать, что именно Яшкинский завод должен стать в Сибири первой базой по выпуску этих цементов, так как в непосредственной близости от него имеются необходимые запасы высококачественного сырья. В качестве окрашивающих добавок могут быть использованы охра и некоторые виды известняков, имеющихся в карьере завода.

Большое внимание в работах института уделяется также изучению (пока в лабораторных условиях) влияния малых добавок различных минералов, улучшающих свойства цементов.

Несомненный интерес представляет широкое использование горелых пород Ирша-Бородинского месторождения — глиежей при получении гидротехнических цементов для сооружений ГЭС Енисейско-Ангарского каскада. Как показали исследования СибНИИЦемента, применение глиежей взамен дорогостоящих привозных гранулированных шлаков позволяет получать хорошие гидротехнические цементы с высокой экономической эффективностью.

Важной проблемой для цементных заводов Дальнего Востока остается необходимость срочного изыскания сырья, способного полноценно заменить привозной гипс.

Серьезного внимания заслуживают высококачественные доломиты Сибири, с использованием которых разработана технология получения высокопрочных магнезиально-доломитовых цементов, обладающих прочностью на сжатие свыше 700 *кг/см*^{2} и на изгиб — 200 *кг/см*^{2}. Показана возможность организации производства на основе этого вяжущего панелей для домостроения, сухой штукатурки, цветных цементов, совелита и т. п.

Весьма перспективно для Сибири использование глиноземистого сырья с целью организации в ближайшее время производства глиноземистых, расширяющихся и огнеупорных цементов.

Почти все известное кремнеземистое сырье, используемое цементными заводами, содержит довольно много щелочей, количество которых в клинкере достигает 0,7—1,0%. Требования же сибирских гидростроителей обусловливают содержание щелочей в цементе с верхним пределом 0,6%. СибНИИЦементом совместно с коллективом Красноярского цементного завода проверены в качестве сублиматоров вводимые в сырьевую смесь CaF_2, $CaCl_2$, $CaSO_4$. Лучшие результаты получены при введении 2% $CaCl_2$ (по отношению к «сухому» шламу). Содержание щелочей в клинкере удавалось достаточно устойчиво удерживать около 0,6%. Сейчас группа сотрудников института совместно с заводом занята внедрением в производство в качестве сублимирующего агента комбинации 1% $CaCl_2$, 10% водяного пара, 0,5% $SiCl_4$ и 5% пара, вводимых непосредственно в высокотемпературную зону вращающейся печи и раздельно в шлам и зону обжига. В лабораторных условиях удавалось с удовлетворительной стабильностью получать практически бесщелочные клинкеры с содержанием R_2O в пределах 0,00—0,03%.

В Сибири не производятся поверхностно-активные вещества (ПАВ), а их завоз из западных районов страны обходится очень дорого. Исследованные отходы Ангарского химического комплекса — оксидат и ГКЖ — оказались прекрасными гидрофобизаторами, к тому же они универсальны. Небольшое изменение дозировки приводит к получению пластифицированных цементов.

Полигликоли и фусы, также представляющие собой отходы угля и нефтехимии, являются хорошими пластификаторами. Все эти вещества оказались к тому же отличными интенсификаторами помола, превосходящими по своему действию известный триэтаноламин, его соли и комбинации. Так, на Ангарском цементном заводе введение этих веществ позволило повысить производительность цементных мельниц на 15—30% при одновременном снижении энергозатрат на 10—15%. Аналогичные результаты дало на Красноярском заводе применение оксидата при выпуске пластифицированного цемента.

Недавно на Кузнецком и Спасском заводах начаты работы с использованием отходов Кемеровского химического комбината и нефтеперерабатывающего завода. Ассортимент эффективных ПАВ расширяется. Сейчас испытание проходят некоторые фенолоспирты, кубовые остатки и т. п. Таким образом, Сибирь в изобилии имеет дешевые и эффективно действующие ПАВ.

Серьезной проблемой является обеспечение строителей, ведущих работы в районах Крайнего Севера — крае вечной мерзлоты, цементами, которые могли бы твердеть при отрицательных температурах. Эта важная задача еще не решена. Многочисленные попытки ученых получить такие цементы пока не дали вполне надежных результатов. Наилучшими следует считать результаты, достигнутые в серии экспериментов по вводу в цемент при помоле клинкера специального качества некоторых аммонийных и сернокислых солей $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, $Al_2(SO_4)_3$ и т. п., особенно их комбинаций в количестве до 2% к весу цемента в сочетании с некоторыми пластификаторами. Получен цемент, устойчиво твердеющий при температуре —10°С. Сейчас готовится выпуск полупроизводственной партии «холодных» цементов и затем выпуск опытных партий.

Широкие возможности открывает химия при производстве группы тампонажных цементов, особенно гель-цементов, полимер-цементов и армированных цементов. Как показали исследования сотрудников СибНИИЦемента, привлечение отходов лесохимии, производства искусственного волокна, синтетического каучука и нефтеперерабатывающих предприятий позволяет улучшить качество тампонажных цементов.

При производстве доломитовых вяжущих интересен предложенный институтом путь ввода химического компонента—затворителя (отхода целлюлозно-бумажного производства) непосредственно в цемент и при его помоле. Кроме того, предложены некоторые ускорители при производстве сухой штукатурки и красители для изготовления цветных деталей и изделий.

При организации производства специальных видов цемента особое значение приобретают вопросы рациональной технологии. Заводы Сибири и Дальнего Востока существенно отличаются от заводов западной части страны. Как правило, они неоднократно подвергались реконструкции, имеют самостоятельные технологические линии, или даже комплексы линий, раздельную подачу сырья, обилие складов, дополнительные силосы, развитые технологические коммуникации и т. п. На данном этапе это имеет свои преимущества. Возможен рациональный выбор и выпуск определенного вида цемента, с точным определением объема производства, рентабельности и учетом потребностей народного хозяйства. Например, возможно совмещение выпуска различных цементов с учетом сырьевой базы, химизации и технологических схем на следующих заводах.

Чернореченский завод может обеспечить получение хороших тампонажных цементов для горячих и холодных скважин, а также пластифицированного цемента.

Красноярский завод способен выпускать высококачественный гидротехнический цемент, гидрофобный цемент и ОБТЦ (следует выяснить возможности производства ОБТЦ и на других заводах Сибири).

На Яшкинском заводе печи № 1—4) целесообразно организовать постоянное производство сибирских цветных цементов.

Предприятия цементной промышленности характеризуются значительной энергоемкостью. На производство 1 *т* цемента затрачивается около 300 *кг* угля при одновременном расходе от 60 до 120 *квт/ч* электроэнергии. Производство некоторых видов специальных цементов связано с интенсификацией технологических процессов и, следовательно,

с повышенными энергозатратами. В настоящее время развитие производства высокопрочных, цветных, магнезиально-доломитовых и других цементов зависит от замены твердого топлива газообразным. В ближайшие годы эта задача может быть успешно разрешена. Особое значение для районов Сибири будет иметь широкое и всестороннее использование электрической энергии в развитии различных отраслей промышленности вообще и промышленности строительных материалов в частности.

Энергетика Сибири уже теперь способна обеспечить организацию производства самых различных специальных видов цемента.

В 1964 г. общий объем производства сибирских цементных заводов по сравнению с 1958 г. составил 179,9%. Однако выпуск специальных видов цемента занял в нем лишь немногим более 3%.

Наряду с этим для Сибири в последние годы установился устойчивый дефицитный баланс по цементу. Так, в 1962 г. превышение потребления над производством составило более 1 млн. *т*, в 1963 г.— 1,4 млн. *т*, а в 1964 г. оно достигло уже 2,0 млн. *т*. В то же время в ассортименте цементов, завозимых в восточные районы страны, более 50% составляют специальные виды цементов. Так, до сих пор с Вольского комбината завозятся сульфатостойкие цементы, со Стерлитамакского — тампонажные, с Щуровского — цветные, с Алексеевского — гидротехнические, с Еманжелинского — дорожные и т. д.

Даже из приблизительного сопоставления производства и потребления совершенно очевидна необходимость широкого развертывания работ по созданию производства специальных цементов в Сибири и на Дальнем Востоке на основе собственной сырьевой базы.

Как уже отмечалось выше, СибНИИЦемент в последние годы уделял особое внимание проблемам организации и расширения производства в Сибири специальных цементов, а также некоторым вопросам их химии и технологии. Были поставлены многочисленные эксперименты в

Выпуск специальных цементов заводами Сибири в 1966—1970 гг.

Виды цементов \ Заводы	Поронайский	Спасский	Тепло-озерский	Якутский	Тимлюйский	Ангарский	Красноярский	Норильский	Ачинский	Яшкинский	Кузнецкий	Топкинский	Черноре-ченский	Магадан-ская ПУ
	Объем выпуска, тыс. *т*													
Высокопрочные М «700»	10				20		80			50				
ОБТЦ							20		50*			50*	50*	
Гидротехнич. пластифициров.				50*										
Сульфатостойкие			100	50	100		800		500*					
Пластифицирован		50				100					100	300	200	5
Гидрофобные		50				300								5
Дорожные							100	10	200			300		
Тампонажные		30		20									80	
Цветные										15				
«Холодные»				20										10

* При дополнительном изучении.

тесном содружестве с работниками предприятий. Проведенные исследования позволяют рекомендовать перспективную карту специализации восточных заводов по ассортименту на ближайшее пятилетие.

В таблице приводится один из возможных вариантов распределения и объема производства различных специальных цементов по отдельным заводам.

Объем продукции при этом определен исходя из потребностей Сибири и технологических возможностей предприятий. Необходимые для организации производства добавки (отходы и продукты химии, красители, минерализаторы и т. п.) могут быть получены с действующих местных химических предприятий в требуемом количестве.

Для окончательного определения ассортимента и объемов продукции нужен дополнительный тщательный экономический анализ и в сфере потребления, и в сфере производства. Необходим анализ рациональных перевозок, а возможно, и определенные коррективы в отпускных ценах. Работа эта в настоящее время ведется.

Строители Сибири могут получать от цементников уже сейчас, и тем более в ближайшие годы, цементы самого различного назначения и свойств, пригодные для уникальных сооружений.

Б. Н. БОГОМОЛОВ, А. В. КИСЕЛЕВ

(СибНИИЦемент, г. Красноярск)

ОСОБЕННОСТИ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ЦЕМЕНТНЫХ ЗАВОДОВ СИБИРИ

Современный период развития цементной промышленности в нашей стране характеризуется дальнейшим увеличением производственных мощностей, техническим перевооружением цементных заводов, совершенствованием технологических процессов.

На цементных заводах Сибири и Дальнего Востока качество цемента непрерывно улучшается. Пять из одиннадцати действующих заводов стабильно выпускают цемент марки «600». И все же, качество их продукции еще во многом уступает продукции передовых заводов страны, что в значительной степени определяется особенностями сибирского сырья.

1. ОБЩАЯ ОЦЕНКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Карбонатный компонент в сырье цементных заводов Сибири представлен, главным образом, известняками (табл. 1). Для сравнения дан состав известняка, на котором работает Николаевский цементный завод — один из передовых заводов по качеству продукции.

Таблица 1

Химический состав известняков цементных заводов Сибири

Заводы	Содержание, %						
	п. п. п.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3
Чернореченский	41,9	2,20	0,74	0,38	53,7	0,71	0,20
Яшкинский	43,25	0,18	0,46	0,30	54,9	0,22	0,25
Кузнецкий	42,6	0,48	0,80	0,30	53,6	0,69	0,30
Ачинский	42,76	0,24	0,18	0,43	55,7	0,19	0,20
Красноярский	41,30	2,26	0,67	0,27	54,0	0,39	0,12
Ангарский (мрамор)	39,8	6,23	1,06	0,32	48,5	3,17	0,34
Тимлюйский	39,6	6,65	1,44	0,95	49,6	2,34	0,19
Теплоозерский	37,6	8,15	1,15	0,26	49,12	2,21	0,78
Спасский	39,94	5,53	1,66	1,32	49,78	1,27	0,10
Поронайский	40,45	4,67	1,03	0,92	51,50	0,97	0,39
Николаевский	41,95	2,56	0,41	0,53	54,12	0,45	0,14

Известняки, используемые сибирскими цементными заводами, можно условно разделить на две группы по географическому расположению заводов — западную и восточную. Эти группы известняков отличаются по составу, структуре и геологическому строению.

Известняки западной группы заводов имеют верхнедевонский возраст. Это плотная мелкозернистая порода, в основном прожилковой текстуры, гетеробластовой структуры. По минералогическому составу известняки на 95—98% представляют собой кальцит с размерами зерен до 40 *мк*. Кварц и гидроокислы железа, составляющие остальную часть, равномерно распределены во всей массе кальцита. Химический состав чистых известняков довольно стабилен. Особенностью месторождений известняков этих заводов является их высокая закарстованность. Наличие крупных карстовых включений в большей степени характерно для Чернореченского и Соломенского месторождений известняков и в меньшей степени для Яшкинского. Карсты составлены, главным образом, охристыми глинами и серицито-хлоритовыми породами (табл. 2) с включением зерен α-кварца, пирита и до 25% геленита и авгита. Полностью отделить карстовые включения в процессе разработки карьеров не представляется возможным, и они в значительной степени разубоживают известняки. Содержание карстовых примесей в известняках, поступающих в производство на разных заводах, различно и колеблется в пределах 5—15%.

Таблица 2

Химический состав карстовых включений (в %)

Виды карстов	п. п. п.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O
Охристые глины	4—17	25—56	13—32	4—27	7—21	0,1—1,5	0,1—2,0	1,0—4,5
Серицито-хлоритовые породы . .	5—36	6—42	5—28	1—10	1—47	0,5—3,5	—	1—8

Охристые глины по минералогическому составу близки к обычным кремнеземистым компонентам сырьевых смесей и отличаются лишь более низким содержанием кремнезема и широкими колебаниями в химическом составе.

Для проверки распространенного мнения об отрицательном влиянии охр на качество цемента нами производились исследования кинетики клинкерообразования в сырьевых смесях в процессе обжига. Смеси составлялись на основе сырьевых компонентов Чернореченского цементного завода (их состав приведен в табл. 1, 3) с вводом охры к весу известняка в количестве 3, 6 и 9%, что соответствовало действительному содержанию охры в производственных шламах этого завода. Смеси ха-

Таблица 3

Химический состав кремнеземистых компонентов

Наименование компонентов	Содержание, %								
	п. п. п.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O	TiO_2
Чернореченский сланец	5,20	57,22	18,35	7,47	2,64	3,87	0,50	3,70	0,90
Яшкинская глина . . .	7,15	62,55	16,07	6,25	3,25	2,60	0,55	1,80	—
Ачинская глина	7,60	60,78	14,04	5,38	3,11	2,13	0,77	3,45	0,66
Красноярская глина . .	6,91	59,82	14,75	5,93	3,01	1,74	0,87	3,78	—
Тимлюйский суглинок	4,5	60,74	16,84	6,58	3,36	2,01	0,19	4,01	—
Ангарская зола	3,82	76,17	12,05	3,94	1,36	1,45	0,31	0,66	0,26
Теплоозерский сланец	6,06	59,65	15,83	7,48	3,79	2,55	0,59	3,92	0,74
Спасская глина	9,42	59,49	17,58	6,69	2,14	1,43	0,05	3,62	0,55
Поронайская глина . . .	7,89	60,28	15,23	11,19	3,07	1,42	0,69	3,87	—

рактеризовались КН=0,86, n=1,89 и p=1,39. Все образцы обжигались в силитовой печи одновременно, со скоростью подъема температуры 5—7° С в минуту. В процессе обжига отбирались пробы материала при различных температурах для определения $CaO_{своб}$ и исследования химическим и рентгенофазовым методами анализа. Результаты исследования представлены на рис. 1—3. Отмеченное на рис. 1 смещение температур не является результатом тормозящего действия охр на процесс диссоциации $CaCO_3$, а объясняется тем, что вносимая с охрой в сырьевую смесь

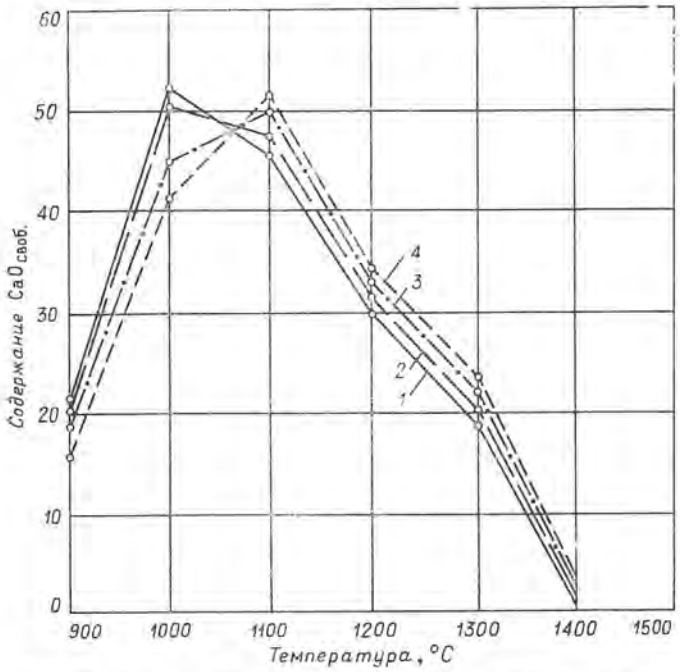


Рис. 1. Влияние охристых глин на степень усвоения $CaO_{своб}$:
1 — состав без охры; *2—4* — состав с 3, 6, 9% охры соответственно.

CaO (5—10% от общего количества извести) входит в состав минералов геленита и авгита (рис. 2), температура фазовых превращений которых составляет ~1135° С. Поэтому, не участвуя в общем балансе накопления активной CaO в начальный период диссоциации $CaCO_3$ при температурах до 1100° С, геленит и авгит, разлагаясь при более высокой температуре, смещают и увеличивают во времени температурный интервал образования $CaO_{своб}$. Этим же объясняется и несколько замедленный процесс усвоения $CaO_{своб}$ при образовании C_2S и C_3S (рис. 3).

Присутствие в сырьевых смесях охристых глин в количестве до 10% не оказывает, в конечном счете, прямого воздействия на качество клинкера. Последнее подтверждается и результатами физико-механических испытаний клинкеров, выполненных СибНИИЦементом. Однако несколько иной характер процессов минералообразования в смесях с охрами делает режим обжига клинкера в производственных условиях более сложным, вызывает необходимость повышения теплового напряжения подготовительных зон вращающихся печей, требует более тщательного соблюдения технологического режима производства.

Известняки восточной группы цементных заводов Сибири (исключая Поронайский завод) имеют более древний возраст и относят-

ся в большинстве случаев к нижнему кембрию, чем, по-видимому, и предопределяются особенности структуры и состава этих известняков, отличающие их от известняков западной группы. Они более полимине-

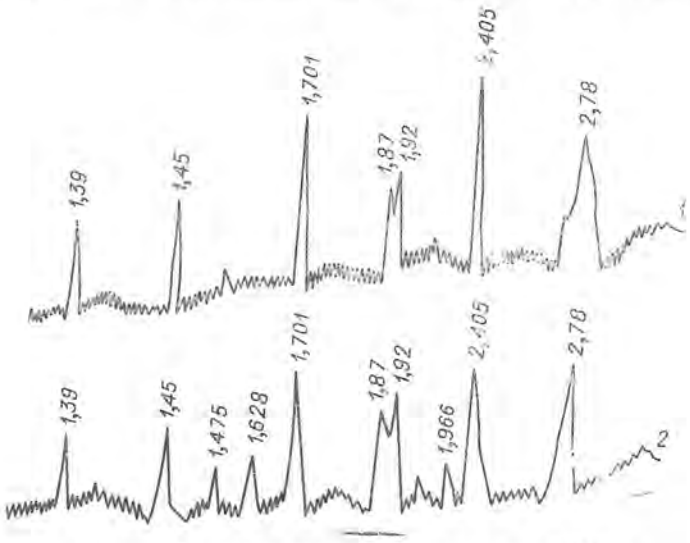


Рис. 2. Рентгенограммы материала при 1000° С:
1 — состав без охры; *2* — состав с 9% охры.

ральны — кроме мелкокристаллического кальцита и незначительного количества гидроксилов железа, включают известково-глинистые и углисто-глинистые минералы, в большей степени окремнены. По химическому составу эти известняки отличаются достаточной стабильностью, свободны от крупных карстовых включений (см. табл. 1).

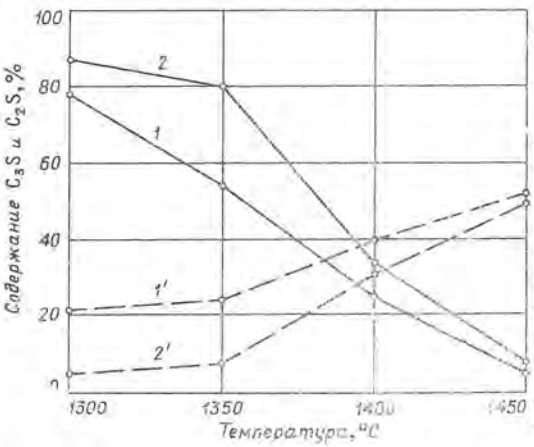


Рис. 3. Изменение содержания C_3S и C_2S в смесях:

1, 1' — содержание C_2S и C_3S в составе без охры;
2, 2' — содержание C_2S и C_3S в составе с 9% охры.

Относительно высокое, по сравнению с известняками, использующимися западной группой заводов, содержание MgO (до 3,0%) не является признаком их низкого качества. К тому же магний обычно входит в состав не карбонатов, а силикатов и алюмосиликатов магния, которые, как правило, не приводят при обжиге к образованию периклаза и, следовательно, к известным нежелательным свойствам магнезиальных портландцементов.

С другой стороны, присутствие кремнезема в известняках (до 8%) при сравнительно низком содержании его в кремнеземистом компоненте обеспечивает достаточно высокий силикатный модуль сырьевых смесей, что является одним из основных условий производства высокопрочных цементов.

Кремнеземистый компонент цементных заводов Сибири весьма разнообразен. Наряду с глинами, широко используются суглинки, глинистые сланцы, газогенераторная зола, доменные шлаки. Разнообразные виды кремнеземистого компонента имеют различные физические и химические свойства, структуру и состав. Тем не менее для всех них (кроме золы Ангарского завода) характерны два признака: сравнительно низкое содержание кремнезема и повышенное количество щелочей.

Многими исследователями отмечается необходимость увеличения силикатного модуля сырьевых смесей до 2,1—2,4 при получении высокопрочных цементов.

Выполнение этого главного условия в производстве цементов высоких марок для многих цементных заводов Сибири при недостаточном содержании SiO_2 в используемых кремнеземистых компонентах не всегда возможно.

Если для восточной группы заводов этот недостаток, как уже указывалось, в какой-то мере покрывается применением окремненных известняков, то на заводах западной группы, при использовании известняков разубоженных мелкокремнеземистыми карстами, вообще почти невозможно удерживать силикатный модуль выше 1,7—1,95.

Второй отрицательной стороной кремнеземистого компонента заводов Сибири является высокое содержание щелочей. В СибНИИЦементе достигнуты определенные результаты в получении низкощелочных клинкеров, путем интенсификации возгона щелочей в процессе обжига.

2. НЕКОТОРЫЕ ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ЦЕМЕНТА

Принято считать, что для производства высокомарочного цемента состав клинкера должен характеризоваться КН=0,88—0,91; n=2,1—2,3 и p=1,1—1,4, при этом содержание C_3S в клинкере должно составлять не менее 55%, а сумма C_3S и C_2S не менее 75%. Получение клинкеров такого состава на цементных заводах Сибири, в силу изложенных выше причин, связано с необходимостью повышения силикатного модуля. Подобные исследования проведены СибНИИЦементом на Чернореченском и Тимлюйском цементных заводах (табл. 4).

Таблица 4

Характеристика клинкеров Тимлюйского и Чернореченского заводов

Клинкеры	Модули			Расчетно-минералогический состав, %				Прочность на сжатие (в кг/см²) через		
	КН	n	p	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	3 сут.	7 сут.	28 сут.
Чернореченский	0,90	1,82	1,27	50	22	9	16	346	469	540
Тимлюйский . . .	0,88	1,97	1,45	49,0	22,5	8,7	17	328	435	514

Состав клинкеров по многим показателям не удовлетворяет требованиям производства высококачественных цементов. Твердение их отличается довольно высоким нарастанием прочности в начальный период и незначительным в последующий период от 7 до 28 суток. Обжиг таких клинкеров, как правило, затруднен вследствие коэффициентов насыщения (Чернореченский завод) или глиноземного модуля (Тимлюйский завод).

Для повышения качества цемента на этих заводах нами изучалась возможность замены глинистого компонента высококремнеземистыми суглинками на Чернореченском заводе и порфироидами на Тимлюйском.

Эти материалы являются либо вскрышными породами месторождения известняков, либо залегают в его массиве мощными прослойками по всему простиранию пласта.

Высокий силикатный модуль материалов позволяет проводить любые вариации в минералогии клинкера. Анализ структуры и состава подтвердил, что чернореченские суглинки и тимлюйский порфироид обладают высокой реакционной способностью и соответствуют всем требованиям к качеству кремнеземистого компонента для производства высокомарочных цементов (табл. 5).

Таблица 5

Химический состав глинистого компонента

Наименование	Содержание, %							Модули	
	п. п. п.	SiO_2	Al_2O	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	n	p
Чернореченский суглинок	5,60	69,45	11,18	3,74	4,38	1,20	3,49	4,6	3,0
Тимлюйский порфироид	1,60	72,98	10,75	3,47	2,06	0,74	3,0	5,4	3,0

Результаты исследований свидетельствуют, что клинкеры на основе обычных известняков Тарканского месторождения и порфироидов Тимлюйского завода, а также закарстованных известняков, глинистого сланца и суглинка Чернореченского завода характеризуются высокими показателями прочности в широком интервале минералогического состава. Наиболее рациональным, на наш взгляд, следует считать следующий состав клинкера (в %): для Тимлюйского завода — КН=0,88—0,89; n=2,2—2,3; p=1,25—1,30; C_3S= 57—58; C_2S=19—20; C_3A=4—5 и C_4AF=14—15; для Чернореченского завода — КН=0,89—0,90; n= =2,1—2,3; p=1,2—1,30; C_3S=56—57; C_2S=21—22; C_3A=7—8; C_4AF=14—15. Активность цементов производственных партий указанного состава на Тимлюйском заводе после 28-суточного твердения составила 654 *кг/см²*, клинкеров Чернореченского цементного завода — 660 *кг/см²*.

Замена низкокачественного глинистого сланца на высококремнеземистый суглинок на Чернореченском заводе, использование порфироидов вместо суглинков на Тимлюйском цементном заводе могут обеспечить производство цемента высоких марок. Этим достигается также выпуск клинкеров в широком диапазоне минералогического состава, что позволяет решить вопрос производства специальных видов цемента.

Такой путь в повышении качества цемента является вполне возможным и на других цементных заводах Сибири. Все они, как правило, имеют резервные месторождения сырьевых материалов, в большинстве случаев не уступающих по качеству разрабатываемым.

Г. Д. УРЫВАЕВА, А. Т. ЛОГВИНЕНКО
(ИФХИМС СО АН СССР, Новосибирск)

НЕКОТОРЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ РАСШИРЕНИЯ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ПРОИЗВОДСТВА БЕЛОГО ЦЕМЕНТА

Широкая программа строительства в СССР требует все большего расширения сырьевой базы цементной промышленности.

Состояние изученности роли щелочей в производстве цемента вполне позволяет ставить вопрос о введении некоторых горных пород, содержащих щелочи, в общий баланс сырья для цементной промышленности. В условиях Сибири и Дальнего Востока это довольно важно для производства белого цемента.

Нами в лабораторных и полузаводских условиях проведены исследования в направлении получения белого портланд-цемента из сподуменовой руды и известняка. Сырьевые шихты составлены с КН = 0,88; 0,92; 0,95; 0,96. Модули: силикатный — 3,98; 3,57; 3,63; 4,12 и глиноземный — 10,5; 5,0; 9,0; 4,00 соответственно. В качестве минерализатора, обеспечивающего удаление щелочей в газовую фазу, использован хлористый кальций. Параллельно исследованы сырьевые шихты без минерализатора в тех же условиях обжига при дополнительном увлажнении топочной газовой среды.

Установлено, что во всех случаях присутствие хлористого кальция в сырьевых шихтах способствовало интенсификации минералообразования, которое происходило при температурах на 150—200° С ниже, чем в шихтах, не содержащих $CaCl_2$ (рис. 1). Это объясняется действием общей эффективности минерализующего влияния сочетания катионов и анионов. В рассматриваемом случае (сподумен + известняк) наиболее удачным периодом является сочетание катионов и анионов (с точки зрения наибольшей абсолютной величины энергии) при температурах 900—1000 и частично 1100° С, когда происходит удаление хлоридов щелочных металлов в газовую фазу. В шихтах без хлористого кальция весьма сильный минерализующий анион — хлор — отсутствует. Кроме того, отмеченная другими исследователями меньшая реакционная способность таких щелочных алюмосиликатов, как ортоклаз, альбит (полевые шпаты), мусковит, биотит (слюды), по сравнению с водным алюмосиликатом — каолинитом проявляется и при использовании сподуменовой руды в качестве глинистого компонента (рис. 2).

Многократные опыты по обжигу сырьевых сподумено-известковых шихт без $CaCl_2$, но при непрерывном введении в зону спекания паров воды показали, что в этом случае процесс минералообразования происходит аналогично тому, как это наблюдалось в шихтах, содержащих $CaCl_2$. Щелочь при этом удаляется в газовую фазу с отходящими газами в виде окиси.

Портланд-цемент марки «400», полученный в лабораторных условиях

из шихт с $CaCl_2$ и из шихт без $CaCl_2$, но обожженных при пропускании паров воды, содержал остаточное количество щелочей от 0,33 до 0,08%. При создании оптимальных условий марка цемента может быть повышена.

Установлена возможность удаления щелочей в газовую фазу из шихт с запрессовкой в сырьевые брикеты хлористого кальция.

В полузаводских условиях опробованы сырьевые шихты с КН = 0,92 и 0,90, глиноземным модулем — 4,0 и силикатным 3,6—3,4.

Обжиг выполнен во вращающейся 7-метровой печи. Выпущены три небольшие партии

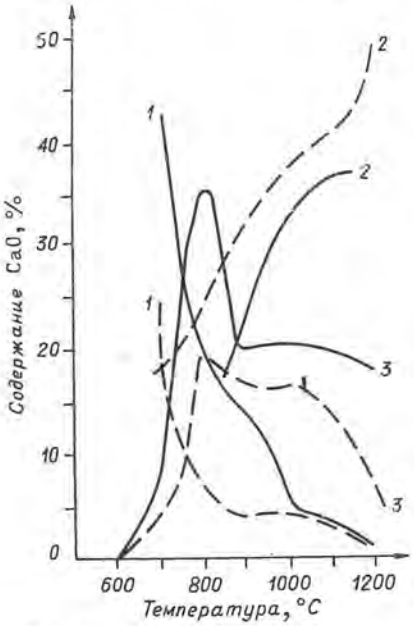


Рис. 1. Влияние температуры обжига на минералообразование в шихте, содержащей хлористый кальций (штриховые линии) и не содержащей хлористого кальция (сплошные линии):

1 — CaO карбонатная; *2* — CaO силикатная; *3* — CaO свободная.

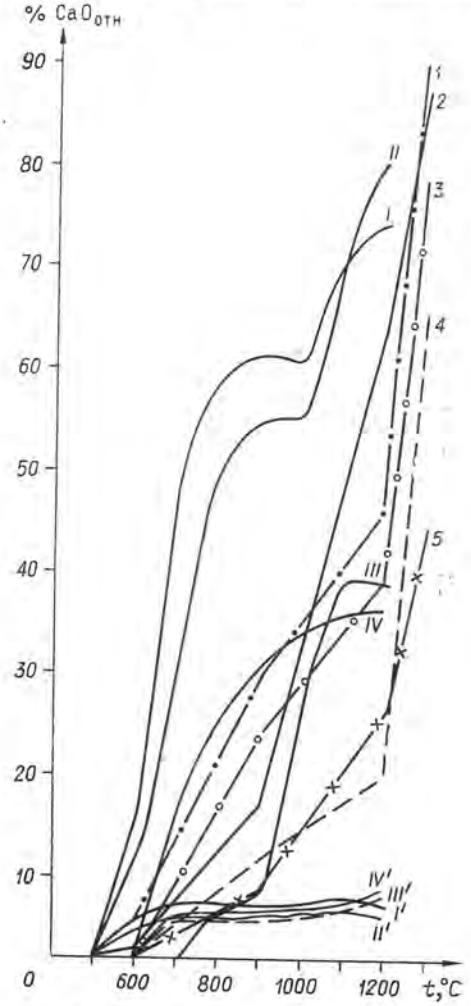


Рис. 2. Относительное содержание связанной окиси кальция в силикатах (кривые I—IV) и алюминатах (кривые I′, II′). Шихты I и II содержали хлористый кальций, III и IV без хлористого кальция. Кривые 1—5 построены по данным С. Д. Макашева и характеризуют шихты с глинистым компонентом:

1 — сиштоф и зола, *2* — обожженная слюдистая глина, *3* — полевошпатовая глина, *4* — слюдистая глина, *5* — слюда, кварцевый песок и пиритные огарки.

цементного клинкера из сырьевой шихты с $CaCl_2$ — остаточное количество R_2O = 0,23—0,05% и из сырьевой шихты без $CaCl_2$, но с пропусканием паров воды — остаточное количество R_2O = 0,36—0,05%.

Эффективность удаления щелочей в газовую фазу примерно одинакова в случае введения в сырьевую шихту $CaCl_2$ или без $CaCl_2$ в сырьевой

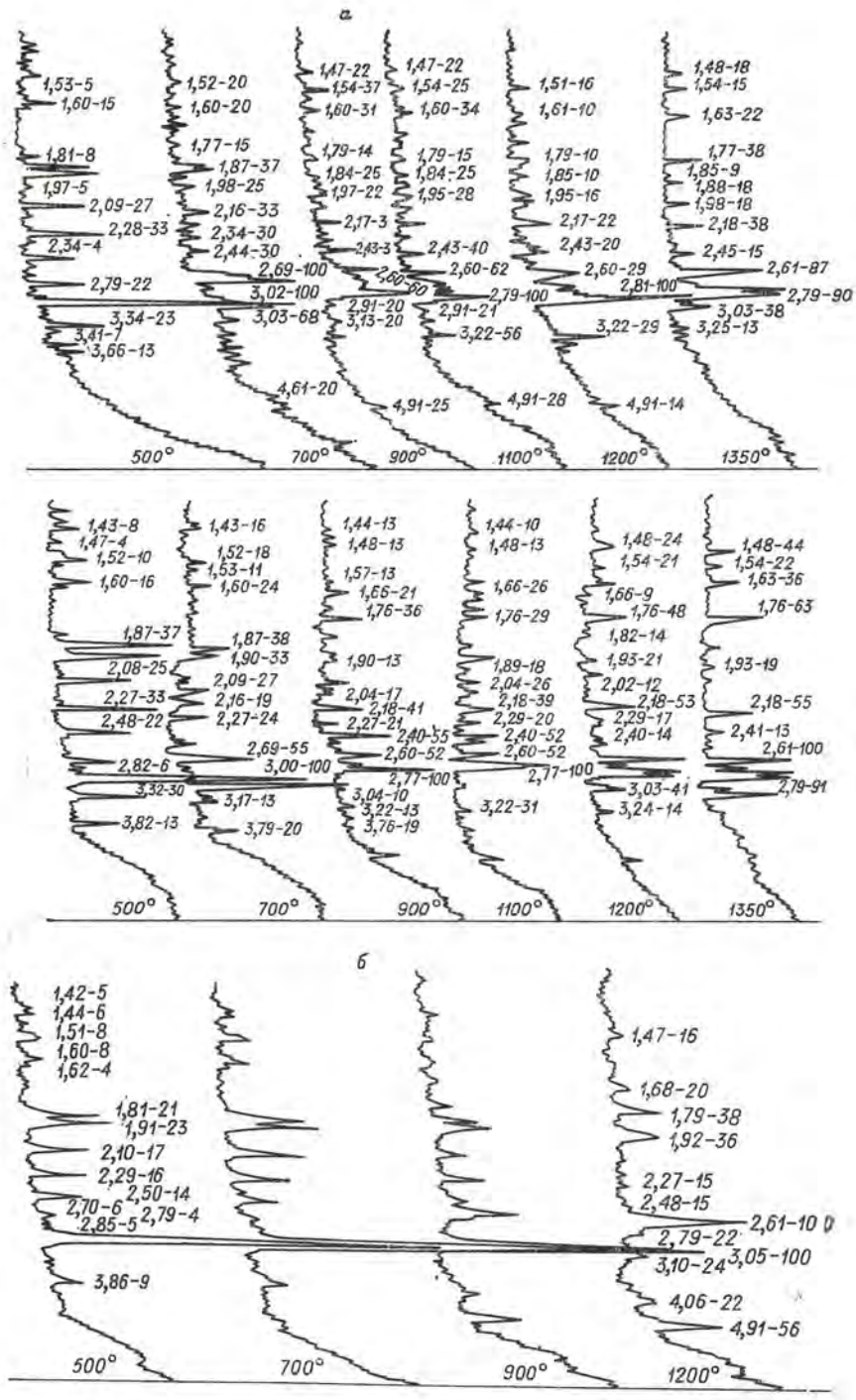


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов обжига сырьевых смесей:
а — с хлористым кальцием; *б* — без хлористого кальция.

шихте, но при сильном увлажнении горячих топливных газов в зоне максимальных температур.

Дополнительно изучены в лабораторных условиях сырьевые шихты с КН = 0,88 и 0,95, глиноземным модулем — 1; 3; 7; 10,5 и силикатным модулем — 2, составленные из х. ч. реактивов. В сырьевые шихты вводилась щелочь и $CaCl_2$ или только щелочь. Получена картина, аналогичная той, что наблюдается в случае обжига сырьевых шихт из сподумена и известняка.

Механизм процессов клинкерообразования при обжиге цементных сырьевых шихт, содержащих щелочные алюмосиликатные породы, имеет общие реакции и изучен нами на шихтах из сподумена и известняка и из х. ч. реактивов в присутствии щелочей и $CaCl_2$. Использованы методы химического и физико-химического анализов.

В рентгенограммах продуктов обжига при 500° С смесей с минерализатором (рис. 3,*а*) и без минерализатора (рис. 3,*б*) существенной разницы нет (рис. 3), но возможно наличие малонасыщенных силикатов кальция в пробах, содержащих хлористый кальций. В продуктах обжига смесей с хлористым кальцием при 700° С можно предполагать наличие двухкальциевого феррита (линии 2,69; 2,08; 1,92; 1,87; 1,60; 1,52), двенадцатикальциевого семиалюмината (линии 3,03; 2,27; 2,08; 1,92), (рис. 3, *а*). Рентгенограммы смесей, обожженных при 900° С, существенно отличаются от предыдущих. Можно считать, что в продуктах обжига смесей, содержащих хлористый кальций, преобладают силикаты и алюминаты различного состава, присутствует, однако, еще и свободная известь. На рентгенограммах продуктов обжига при 1200° С обнаруживаются сильные линии двухкальциевого силиката, четырехкальциевого алюмоферрита, алюминатов кальция, причем присутствие хлористого кальция в смесях обеспечивает уже при 1100—1200° С частичное образование трехкальциевого силиката. На основании комплекса физико-химических исследований продуктов обжига сырьевых цементных смесей оказалось возможным выяснить разницу в минералообразовании в присутствии минерализатора ($CaCl_2$) и без него, а также в присутствии паров воды. Механизм взаимодействия сподумена с углекислым кальцием в атмосфере сухого и увлажненного воздуха, а также в присутствии добавки хлористого кальция (или другого минерализатора) различен. Схема процесса минералообразования при нагревании смеси сподумена с известняком дана в таблице.

Реакция выделения щелочей происходит одновременно с реакцией взаимодействия щелочного алюмината с избыточной окисью кальция.

Во всех этих случаях в присутствии хлористого кальция или другого аналогичного минерализатора реакции разложения будут протекать значительно быстрее и с изменением в сторону выделения щелочей на первых этапах процесса, вследствие нарушения кристаллической решетки алюмосиликатного компонента и облегчения выхода из нее атомов или атомных групп.

Известная схема распада мусковита в этом случае, вероятно, изменится в сторону более быстрого и более полного разложения с образованием легко удаляющихся в газовую фазу хлористых соединений. Возможно, что ионы калия, включенные между слоями тетраэдров кремния с кислородом и алюминия с кислородом, будут выделяться в первую очередь под влиянием минерализующего действия хлористого кальция, что ослабит алюмосиликатную структуру.

Взаимодействие шпатов каркасного строения с известняком и хлористым кальцием можно предполагать в направлении ускоренного разложения алюмосиликатного каркаса и выделения щелочей. Под воздействием

минерализатора нарушается общее равновесие системы, выделяются ионы, находящиеся в полостях каркаса, и разрушается каркас, происходит взаимодействием кремнезема и глинозема с известью.

Схема процесса минералообразования

Реакция	Температура, °С		
	без $CaCl_2$	без $CaCl_2$, но с H_2O	с $CaCl_2$
$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	800—900	800—900	500—900
$(Li, Na)_2Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \rightarrow (Na, Li)_2O + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2SiO_2$ (реакция каолинизации)	900—1000	>700	
$(Na, Li)_2O + CaCl_2 \rightarrow 2(Na, Li)Cl + CaO$	—	—	>700
$(Na, Li)_3O + H_2O \rightarrow 2(Na, Li)OH$	1000	800—900	—
$SiO_2 + CaO \rightarrow CaO \cdot SiO_2$	>800	>800	600—1000
$SiO_2 + 2CaO \cdot SiO_2$ $CaO \cdot SiO_2 + CaO \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2$	1000—1100	700—1000	600—1000
$2CaO \cdot SiO_2 + CaO \rightarrow 3CaO \cdot SiO_2$	>1200	1100	1100
$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + nCaO \rightarrow 2(2CaO \cdot SiO_2) + mCaO \cdot Al_2O_3$	>700	600	600
$2[(Li, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2] \rightarrow (Na, Li)_2O \cdot Al_2O_3 + 2SiO_2 + (Li, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (реакция альбитации)	900—1000	>700	
$(Na, Li)_2O \cdot Al_2O_3 + 2CaO + CaCl_2 \rightarrow 2(Na, Li)Cl + 3CaO \cdot Al_2O_3$ (условно, т. к. есть и $12CaO \cdot 7Al_2O_3$)	—	—	700
$(Li, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + (n + 6m - 1)CaO + CaCl_2 \rightarrow 2(Li, Na)Cl + nCaO \cdot Al_2O_3 + 6(mCaO \cdot SiO_2)$	—	—	700
$(Li, Na)_2O \cdot Al_2O_3 + 3CaO + H_2O \rightarrow (Na, Li)_2O + H_2O + 3CaO \cdot Al_2O_3$ (условно, т. к. есть $12CaO \cdot 7Al_2O_3$)	—	>700	—
$(Li, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + (n + 6m)CaO + H_2O \rightarrow (Li, Na)_2O + nCaO \cdot Al_2O_3 + x(mCaO \cdot SiO_2) + H_2O$	—	>700	—
Суммарные реакции в общем виде $m/(Li, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2/ + (4q + n - m)CaCO_3 + mCaCl_2 \rightarrow 2m(Li, Na)Cl + nCaO \cdot mAl_2O_3 + 4(qCaO \cdot mSiO_2) + pCO_2$	—	—	>600
$m/(Li, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2/ + 4(q + n)CaCO_3 + mH_2O \rightarrow m(Li, Na)_2O + nCaO \cdot mAl_2O_3 + 4(qCaO \cdot mSiO_2) + (4q + n)CO_2 + mH_2O$	—	>600	—

ВЫВОДЫ

Состояние изученности роли щелочей в цементном производстве вполне позволяет ставить вопрос о введении некоторых горных пород, содержащих щелочи, в общий баланс сырья для цементной промышленности, особенно в условиях Сибири и Дальнего Востока.

Производство белого портланд-цемента возможно из сподуменовой руды и известняка.

Полученные результаты исследования цепочечных алюмосиликатов ряда сподумена дополняют известные данные о щелочных алюмосиликатах.

Исследованием сподумено-известковых шихт с КН = 0,88; 0,92; 0,95 и 0,96 и модулями силикатными — 3,98; 3,57; 3,63; 4,12 и глиноземными — 10,5; 5,0; 9,0; 4,0 соответственно показано, что использование хлористого кальция в качестве минерализатора интенсифицирует процесс клинкерообразования и снижает температуру на 150—200° С.

Минерализирующее влияние при обжиге сподумено-известковых цементных шихт оказывают дополнительно вводимые в зону высоких температур пары воды, щелочь при этом удаляется в газовую фазу в виде гидроокиси.

Возможна замена минерализатора повышенной влажностью топочных газов путем дополнительного введения паров воды в зону высоких температур (в зону спекания).

Примерные параметры производства белого портланд-цемента из сподуменовой руды: КН = 0,97, температура обжига на 150—200° С выше температуры полного возгона щелочей. Количество хлористого кальция рекомендуется в соотношении 1,8÷2,0.

Процесс клинкерообразования в присутствии хлористого кальция или паров воды при обжиге щелочесодержащей цементной сырьевой шихты идет по схеме

$$m[Li, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2] + (4q + n - m)CaCO_3 + mCaCl_2 \rightarrow 2m(Li, Na)Cl + nCaO \cdot mAl_2O_3 + 4(qCaO \cdot mSiO_2) + pCO_2$$ (начало реакции при 500—600° С) или

$$m[(Li, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2] + (4q + n)CaCO_3 + mH_2O \rightarrow m(Li, Na)OH + nCaO \cdot mAl_2O_3 + (qCaO \cdot mSiO_2) + (4q + n)CO_2 + mH_2O.$$

М. И. ХИГЕРОВИЧ, А. П. МЕРКИН

(Московский инженерно-строительный институт им. В. В. Куйбышева)

НОВЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ В ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Всемерное улучшение качества бетона и железобетона и, главным образом, их долговечности — одно из важнейших условий, повышающих эффективность капиталовложений в строительство. Вместе с тем при изготовлении бетонов и строительных растворов необходимо добиваться всемерной экономии цемента без какого-либо ухудшения механических, физических и других свойств материалов. В решении этих задач большое значение приобретает использование поверхностно-активных добавок при изготовлении цементов, бетонов и строительных растворов.

Такие добавки применяют в небольших дозах — обычно от 0,05 до 0,3% от веса цемента. Поверхностно-активные вещества, главным образом гидрофобизующего типа, служат мощными регуляторами ряда свойств цементных материалов. Они обладают способностью значительно повышать пластичность бетонных и растворных смесей, благодаря чему достигается:

а) снижение трудоемкости при укладке бетонных и растворных смесей;

б) уменьшение расхода цемента в бетоне на 7—10% путем меньшей дозировки цемента и воды (цементного теста) при сохранении заданной пластичности бетонной смеси;

в) снижение в строительных растворах расхода извести на 50—80%, а также цемента на 5—15% при получении достаточно удобоукладываемых смесей.

Вместе с тем гидрофобизующие поверхностно-активные добавки оказывают полезное действие на отвердевшие бетоны и растворы: уменьшают капиллярное всасывание, водопоглощение и водопроницаемость бетонов и растворов; повышают их морозостойкость, а до некоторой степени и коррозийную стойкость. В итоге повышается долговечность цементных материалов в конструкциях.

До последнего времени техническими поверхностно-активными добавками в цементно-бетонной технологии служили преимущественно природные продукты (например, олеиновая кислота) или некоторые отходы промышленности (например, мылонафт, соапсток). Эти продукты дефицитны и поэтому применялись в строительстве в сравнительно небольших масштабах.

Ныне развитие химической промышленности в нашей стране, в том числе заводов нефтехимического синтеза в различных районах Сибири, дает возможность широко использовать при изготовлении цементов, бетонов и растворов новые синтетические поверхностно-активные вещества гидрофобизующего типа.

Окисленный петролатум является продуктом окисления парафина и церезина. Получают его при депарафинизации нефтяных масел сернокислотной очисткой.

Исходный продукт — петролатум, используемый для получения гидрофобизующей добавки, стандартизован и недефицитен, применяется в некоторых отраслях промышленности. Его окисляют, пропуская через него воздух при повышенной температуре в присутствии катализатора [1].

Основную массу окисленного петролатума составляют оксикислоты и эфирокислоты с содержанием примерно до 30—40 и более атомов углерода; эти органические соединения отличаются большой поверхностной активностью.

Правильно окисленный петролатум обладает более или менее постоянными свойствами. Окисленный петролатум в воде нерастворим. Его можно вводить в мельницы при помоле цементного клинкера и получать таким путем гидрофобно-пластифицированный цемент. Но если требуется вводить эту добавку с водой затворения при изготовлении бетонных и растворных смесей, то окисленный петролатум необходимо предварительно частично омылить едким натрием или кальцинированной содой и получить в виде водной эмульсии. Следует отметить, что окисленный петролатум при нормальной температуре обладает высокой вязкостью и поэтому должен вводиться в цементные мельницы в подогретом состоянии или же предварительно смешиваться со специальными разжижителями.

Кубовые остатки синтетических жирных кислот образуются при производстве синтетических жирных кислот с числом атомов углерода в молекуле от C_{10} до C_{20}. Кубовые остатки, представляющие собой смесь консистентных синтетических высокомолекулярных жирных кислот (85—90%), эфиров и спиртов, обладают высокой поверхностной активностью. Они являются массовым отходом производства.

Из-за высокой вязкости этот продукт надо, как и окисленный петролатум, вводить в мельницу при подогреве. Подобно окисленному петролатуму кубовые остатки в воде нерастворимы и поэтому, в случае необходимости использования их с водой затворения при изготовлении бетонных и растворных смесей, они должны подвергаться специальной предварительной переработке.

Добавки «КНШ» (модифицированные кубовые остатки). В самое последнее время благодаря исследованиям В. И. Бабаева удалось изыскать такую гидрофобизующую добавку, которая совмещает высокую поверхностную активность и хорошие гидрофобизующие свойства с достаточной технологичностью при операции введения в цементные мельницы: при обычных температурах эта добавка не нуждается в подогреве, так как обладает достаточной текучестью.

Эмульгированные кубовые остатки синтетических жирных кислот в отличие от добавки «КНШ» (которая в воде нерастворима) хорошо смешиваются с водой в любых соотношениях и поэтому могут применяться для введения в смесители при изготовлении бетонных и растворных смесей.

Таким образом, в настоящее время мы располагаем новыми, недефицитными и относительно дешевыми техническими поверхностно-активными добавками, представляющими собой синтетические продукты из нефтяного сырья. При этом имеются добавки, которые можно вводить с водой затворения при изготовлении бетонных (растворных) смесей и применять при помоле неорганических материалов.

Лабораторные исследования и широкие производственные работы показали, что новые добавки являются полноценными заменителями применявшихся ранее поверхностно-активных гидрофобизующих добавок, а в

ряде случаев, главным образом при изготовлении пропариваемых бетонных изделий, имеются очевидные преимущества. Новые добавки могут найти широкое применение при изготовлении вяжущих веществ и бетонов в Сибири и на Дальнем Востоке.

Ниже приводятся некоторые данные, характеризующие цементы и бетоны с новыми добавками и показывающие их технико-экономическое значение.

Интенсификация помола цемента. В лабораторных и производственных условиях установлено, что новые добавки, вводимые при помоле клинкера, повышают производительность мельниц примерно на 15% или, при одинаковых режимах помола, повышают тонкость помола и улучшают гранулометрический состав цемента. Так, при введении добавок окисленного петролатума и «КНШ» остаток на сите № 008 обычно снижается с 9—12% (у цемента без добавок) до 6,5—8%. Удельная поверхность увеличивается в среднем на 12—15%.

Предотвращение потери активности. Исследованиями установлено, что новые добавки при дозировке 0,15—0,3% от веса клинкера уменьшают гигроскопичность цементов после 10 дней хранения при относительной влажности воздуха 95% в 5 раз, после 30 дней — в 6—6,5 раза, после 120 дней хранения — в 4—4,5 раза по сравнению с контрольными. Прочность гидрофобно-пластифицированных цементов после двухмесячного хранения россыпью не только не понижается, но возрастает примерно на 20%. Такое повышение прочности объясняется явлением автоактивизации, что характерно для гидрофобных цементов и имеет теоретическое объяснение [2].

Повышение подвижности растворных и бетонных смесей. Все исследованные поверхностно-активные добавки повышают подвижность (пластичность) растворных и бетонных смесей, при этом с повышением жёсткости смеси увеличивается пластифицирующее действие добавки. В табл. 1 приведены данные, характеризующие влияние добавок на уменьшение водоцементного отношения растворов и бетонов при одинаковой подвижности (составы растворов и бетонов даны по весу).

Таблица 1

Наличие добавки	Раствор 1:3		Раствор 1:6		Бетон 1:1,25:3,0		Бетон 1:2:3,5:4,7	
	В/Ц	Снижение В/Ц, %	В/Ц	Снижение В/Ц, %	В/Ц	Снижение В/Ц, %	В/Ц	Снижение В/Ц, %
Без добавки . .	0,45	0	0,47	0	0,415	0	0,5	0
С поверхностно-активной добавкой . .	0,42—0,43	5—6	0,43—0,44	6—7	0,38—0,39	6—8	0,45—0,46	8—10

Из приведенных данных следует, что введение синтетической добавки позволяет снизить на 6—10% водоцементное отношение, т. е. уменьшить примерно на 6—10% расход цемента.

Замедление скорости водоотдачи (высыхания) свежеприготовленных растворов и бетонов. Известно, что при укладке монолитного бетона и железобетона, особенно в жаркую погоду, должны применяться определенные меры с целью предотвращения высыхания бетона. Введение добавок уменьшает водоотдачу бетонов в первые сутки твердения (табл. 2).

Таким образом, введение в цементные системы указанных поверхностно-активных добавок уменьшает потерю воды в первые трое суток примерно вдвое.

Воздухововлечение. Исследованиями установлено, что изменение технологических параметров перемешивания может в определенном интервале изменять воздухосодержание бетонных и растворных смесей. Так, при обычной длительности перемешивания и пониженном водовяжущем отношении воздухововлечение в растворные смеси увеличивается незначительно — на 0,05—0,15%, а в бетонах остается без изменения по сравнению с контрольным. При увеличении длительности перемешивания на 2—3 *мин* и водовяжущем отношении, одинаковом с контрольными образцами, воздухововлечение может увеличиваться на 1,5—2%.

Таблица 2

Вид добавки	Потеря воды (в %) через									
	1 сут.		2 сут.		3 сут.		4 сут.		5 сут.	
	абс.	отн.	абс.	отн.	абс.	отн.	абс.	отн.	абс.	отн.
Без добавки . . .	2,22	1,00	3,16	1,00	4,05	1,00	4,91	1,00	5,34	1,00
Окисленный петролатум	0,94	0,43	1,52	0,50	2,17	0,48	3,10	0,62	3,94	0,74
Кубовые остатки	1,12	0,51	1,63	0,52	2,19	0,49	3,14	0,63	4,02	0,76
Добавка «КНШ»	1,43	0,64	1,79	0,55	2,32	0,57	3,21	0,65	4,17	0,78
Эмульгированные кубовые остатки	1,46	0,65	1,82	0,58	2,39	0,59	3,31	0,66	4,25	0,80

Гомогенность смесей и их расслаиваемость в процессе механической обработки. Разработанный в лаборатории цементно-бетонных материалов МИСИ метод определения гомогенности с помощью люмогенов позволил проследить за изменением однородности растворов и бетонов с синтетическими добавками в процессе перемешивания и укладки смесей. Если в бетонных смесях без поверхностно-активных добавок неоднородность смеси в процессе перемешивания непрерывно уменьшается и достигает, например, к 7-й *мин* 11,4%, то введение синтетических добавок уже к 3-й *мин* перемешивания понижает величину неоднородности до 11,1—11,5%, а к 7-й *мин* — до 10,2—10,4%. Транспортировка бетонных смесей с поверхностно-активными добавками в автосамосвалах на расстояние в 3 *км* незначительно уменьшает однородность смесей. Так, если в бетонной смеси без добавки неоднородность после транспортировки увеличилась с 12,9 до 13,6%, а предел прочности при сжатии уменьшился с 230 до 205 *кг/см*^{2}, то в системах с поверхностно-активными добавками неоднородность увеличилась с 11,4 до 11,7%, а прочность уменьшилась с 238 до 227 *кг/см*^{2}.

Повышение однородности растворных и бетонных смесей объясняется пластифицирующим эффектом, оказываемым добавками, а меньшая расслаиваемость в процессе транспортировки — «флоккулирующим» эффектом этих гидрофобизующих добавок, а отсюда повышенной устойчивостью смесей к седиментационным явлениям.

Прочностные показатели. Характеристики прочности растворов и бетонов с добавками поверхностно-активных веществ значительно изменяются в зависимости от того, готовились ли образцы при одинаковой подвижности (удобоукладываемости) или при одинаковом водоцементном отношении по сравнению с контрольными. Относительные прочностные показатели бетонов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Наличие добавки	Предел прочности при сжатии ($R_{сж}$) и изгибе ($R_{изг}$) в % к контрольным образцам через					
	28 сут.		60 сут.		190 сут.	
	сжатие	изгиб	сжатие	изгиб	сжатие	изгиб
При одинаковом водоцементном отношении						
Без добавки	100	100	100	100	100	100
С синтетической добавкой	92—94	94—97	100—103	102—106	101—103	102—106
При одинаковой удобоукладываемости						
Без добавки	100	100	100	100	100	100
С синтетической добавкой	106—113	117—119	110—112	117—119	111—112	117—119

Таким образом, при одинаковой удобоукладываемости (при снижении водоцементного отношения) в бетонах с синтетическими добавками предел прочности повышался при сжатии на 6—13%, а при изгибе на 17—19%.

Капиллярное всасывание, водопоглощение и водопроницаемость. Равномерно распределенная в бетоне синтетическая добавка обеспечивает определенную объемную гидрофобизацию бетонов и растворов, что затрудняет свободную миграцию влаги в материале. Так, капиллярное всасывание в бетоне с добавками в среднем вдвое меньше, чем у контрольных образцов к 10 суткам испытаний, на 35—40% к 20 суткам и на 25—28% к 30 суткам. Полное водопоглощение бетонов, определенное по ГОСТу, уменьшается на 30—38%. Водопроницаемость бетонов с добавками в среднем повышается в 1,5 раза по сравнению с контрольными, достигая 12—14 *ати* на рядовых заполнителях.

Деформации усадки и набухания. Введение в бетоны синтетических добавок, изменяя отношение бетонов к действию воды, заметно меняет деформативные характеристики материала. В табл. 4 приведены относительные значения деформации усадки и набухания образцов бетонов с добавками и без них. Образцы изготовлялись при одинаковых значениях удобоукладываемости.

Замедление скорости водоотдачи бетонов с добавками в начальные сроки твердения влечет за собою уменьшение усадки бетона в этот период, а меньшее водопоглощение снижает деформации набухания.

Морозостойкость растворов и бетонов с синтетическими добавками. Новые поверхностно-активные добавки, улучшая структуру бетона, создавая сеть резервных пор, повышая его однородность, уменьшая водопоглощение, повышают стойкость бетонов и растворов к попеременному замораживанию и оттаиванию. Данные, характеризующие морозостойкость растворов после 200 циклов замораживания и оттаивания и бетонов после 100 циклов, приведены в табл. 5.

Таким образом, стойкость бетонов и растворов с добавками поверхностно-активных веществ к внешним агрессивным воздействиям выше, чем у бетонов без добавок, что увеличивает долговечность бетонов в конструкциях.

Технико-экономические преимущества применения новых поверхностно-активных добавок в бетонах и растворах доказаны лабораторными и промышленными испытаниями и соответствующими экономическими расчетами. Так, например, применение 1 *т* синтетической добавки (стоимостью в 60 руб.) дает реальную экономию около 100 *т* цемента при

Таблица 4

Наличие добавки	Усадка образцов (в %) в процессе твердения через			Набухание образцов (в %) в процессе водонасыщения через		
	10 сут.	20 сут.	30 сут.	10 сут.	20 сут.	30 сут.
Без добавки	100	100	100	100	100	100
С синтетической добавкой	80—84	86—88	88—92	60—63	65—69	70—74

Таблица 5

Наличие добавки	Потеря в весе, %	Потеря в прочности, %
Раствор 1:3		
Без добавки	6,7	40
С синтетической добавкой	1,6—1,9	19—23
Раствор 1:6		
Без добавки	13,9	47
С синтетической добавкой	7,0—7,4	19—26
Бетон 1:2,35:4:7		
Без добавки	2,2	12
С синтетической добавкой	0,8—0,1	0,5—1,0

изготовлении бетонов, что в денежном выражении определяется выгодой примерно в 1500 руб.

Полезное действие добавок, сказывающееся в увеличении долговечности бетонов в конструкциях, является одним из важных условий, определяющих повышение эффективности капиталовложений в строительство. Новые синтетические добавки уже нашли практическое применение в дорожном, гидротехническом и гражданском строительстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Цысковский. Окисление петролатума и парафина. М.—Л., Гостоптехиздат, 1948.
2. М. И. Хигерович. Гидрофобный цемент и гидрофобно-пластифицирующие добавки. М., Промстройиздат, 1957.

Н. И. ФАТЕЕВА, В. К. КОЗЛОВА

(Новосибирский инженерно-строительный институт им. В. В. Куйбышева)

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРТЛАНД-ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА И ПРОДУКТОВ ЕГО ТВЕРДЕНИЯ МЕТОДОМ РАЦИОНАЛЬНОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

На большинстве современных цементных заводов минералогический состав клинкера рассчитывается по формулам В. А. Кинда на основе данных определения валового химического состава. В литературе отмечается, что нередко расчетный состав сильно отличается от состава, определенного экспериментальными методами. Причем количество трехкальциевого силиката оказывается всегда больше, а количество трехкальциевого алюмината всегда меньше, чем по расчету. Реальное количество алюмоферрита всегда больше теоретического.

Расхождение между теорией и экспериментом объясняется тем, что существующие расчетные формулы не отражают всей сложности условий образования портланд-цементного клинкера. Все расчетные методы основываются на предположении, что при обжиге и охлаждении клинкера достигается равновесное состояние в многокомпонентной системе. Исследования советских и зарубежных авторов показывают, что в большинстве клинкеров равновесие никогда не достигается.

Такие явления, как инконгруентное плавление трехкальциевого алюмината, неравновесная кристаллизация расплавов, явления образования твердых растворов алюмоферритов кальция, а также ряд других причин могут привести к значительным отклонениям в содержании отдельных минералов в клинкере. Одним из следствий неравновесной кристаллизации клинкерных расплавов является наличие в клинкере некоторого количества стеклофазы. Количество образовавшегося стекла и переменный состав железосодержащей фазы особенно сильно сказываются на содержании в клинкере трехкальциевого алюмината.

Ли отмечает, что содержание C_3A в заводских клинкерах всегда ниже расчетного и эта разница достигает в отдельных случаях 10%.

На практике наблюдаются самые разнообразные сочетания факторов, предопределяющих минералогический состав цементов. По этой причине не может существовать единых формул, пригодных для вычисления процентного содержания цементных соединений в любом клинкере.

Петрографическое определение минералогического состава клинкера затруднено тем, что показатели светопреломления основных клинкерных минералов близки между собой. Для определения содержания в клинкере C_3A был разработан петрографический метод прокрашивания. Но при большой трудоемкости он дает результаты довольно приблизительные. Значительный прогресс, наблюдаемый сейчас в микроскопии и рентгенодифрактометрии, позволяет проводить достаточно точное прямое определение минералогического состава клинкера. Однако для контроля

и практических целей желательно избегать определений, требующих дорогой аппаратуры и высококвалифицированного персонала. Необходим такой метод, который мог бы с успехом использоваться в условиях обычной заводской лаборатории.

Нами при исследовании минералогического состава клинкера Чернореченского цементного завода был применен метод последовательной обработки навески клинкера 5%-ным раствором борной кислоты и 10%-ным раствором сахара. Этот метод основывается на том, что в 5%-ном растворе H_3BO_3 растворяются силикаты кальция, а в 10%-ном растворе сахара — трехкальциевый алюминат. Последнее было установлено при исследовании поведения чистых клинкерных минералов в 10%-ном растворе сахара, а также при детальном исследовании состава сахарных вытяжек, полученных при обработке раствором сахара остатка клинкера, не растворимого в борной кислоте. Соотношение $CaO : Al_2O_3$ в этих вытяжках во всех случаях было близко к трем. Исследованные синтезированные клинкерные минералы C_3A, C_4AF и C_2F ведут себя в растворе сахара так, что трехкальциевый алюминат полностью растворяется в нем, а на C_4AF и C_2F сахар не действует. Правильность примененного метода была проверена сравнением результатов определения C_3A методом химического анализа и методом рентгеновского количественного анализа для четырех клинкеров. Данные по всем пробам клинкера хорошо совпали.

С помощью названного метода исследовано около 60 проб клинкера Чернореченского цементного завода. Данные по нескольким из них приводятся в таблице. Параллельно с рациональным химическим анализом для всех клинкеров был выполнен валовой химический анализ с определением SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO. На основании этих данных по формулам В. А. Кинда рассчитывался минералогический состав. Экспериментальный минералогический состав рассчитывался на основании данных рационального химического анализа.

Минералогический состав проб клинкера Чернореченского цементного завода

Изготовление клинкера		Рассчитан по методу В. А. Кинда				Рассчитан по данным химического рационального анализа			
дата	место	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	C_3S	C_2S	C_3A	алюмоферритно-стекловидная фаза
1. XII — 64	Печь № 4	50,0	21,0	8,0	15,0	54,07	18,14	3,72	18,07
1. XII — 64	» № 3	57,0	16,0	7,0	15,0	63,61	11,18	1,80	18,39
1. XII — 64	» № 5	52,3	20,7	7,8	14,2	55,36	17,20	0,90	21,54
3. XII — 64	» № 3	58,0	16,0	7,0	15,0	54,91	18,40	2,33	20,36
6. XII — 64	Завод № 1	55,0	18,0	7,0	16,0	59,02	14,79	3,40	18,79
6. XII — 64	» № 2	55,0	18,0	8,0	16,0	55,94	16,94	4,05	20,05
7. XII — 64	» № 1	57,0	16,0	7,0	16,0	64,40	10,50	3,23	17,87
7. XII — 64	» № 2	53,0	20,0	8,0	16,0	63,30	11,90	5,40	16,40
8. XII — 64	» № 1	55,0	18,0	7,0	16,0	41,94	27,80	6,44	19,84
8. XII — 64	» № 2	55,0	18,0	7,0	15,0	33,50	34,30	7,20	20,00
9. XII — 64	» № 1	57,64	17,87	7,4	15,8	59,85	14,45	3,06	21,40
9. XII — 64	» № 2	49,0	23,70	7,9	14,80	48,15	24,50	5,0	17,75
14. XII — 64	» № 1	55,0	18,0	8,0	15,0	64,86	10,83	3,43	16,88
16. XII — 64	» № 1	55,0	18,0	8,0	15,0	65,90	9,90	2,43	17,77
26. I — 65	» № 2	58,0	16,0	9,0	15,0	43,80	26,60	8,20	19,40
27. I — 65	» № 1	39,0	35,0	8,0	18,0	29,25	41,90	5,46	18,39

Как видно из данных таблицы, минералогический состав, определенный химическим путем, значительно отличается от рассчитанного по методу В. А. Кинда. Расхождения наблюдаются в содержании всех минералов, но особенно велика разница по содержанию трехкальциевого алюмината. В некоторых случаях было получено удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных по содержанию C_3A.

Значительное уменьшение количества C_3A против расчетного частично может быть связано с тем, что часть C_3A выходит в твердый раствор с C_3S и, возможно, вместе с C_3S растворяется в борной кислоте. Для проверки этого борнокислые вытяжки нескольких проб были проанализированы на содержание Al_2O_3 фотоколориметрическим методом. Содержание Al_2O_3 в этих вытяжках не превышало 0,02% от исходной навески клинкера, что не могло существенно отразиться на количестве C_3A, определенном при анализе сахарной вытяжки. Количество C_3S, по данным химического рационального анализа, в большинстве случаев выше, чем по расчету, количество алюмоферритно-стекловидной фазы во всех исследованных клинкерах получается больше, чем расчетное количество C_4AF, и изменяется в пределах от 15 до 22%.

Нужно отметить, что большинство исследованных проб клинкера имело очень близкий валовой химический, а следовательно, и расчетный минералогический состав, так как это — клинкеры одного завода. И все же их реальный минералогический состав иногда отличается очень сильно.

Применение метода последовательной обработки клинкера раствором борной кислоты и раствором сахара позволило также химическим путем определить количество и состав алюмоферритно-стекловидной фазы клинкера. Остаток клинкера, не растворимый в борной кислоте и сахаре, представляет собой сумму алюмоферритной и стекловидной фаз клинкера. Разделить эту фазу химическим путем на кристаллическое и стекловидное вещество нам не удалось. Валовой химический анализ остатков клинкера, не растворимых в H_3BO_3 и сахаре, показал, что в их состав входит все валовое содержание окиси железа в клинкере, количество глинозема представляет собой разность валового содержания и количества Al_2O_3, вошедшей в состав C_3A. Помимо полуторных окислов и окиси кальция в состав этой фазы также входит некоторое количество SiO_2. Основность проанализированных алюмоферритно-стекловидных фаз довольно низкая.

По-видимому, алюмоферритно-стекловидная фаза клинкера представляет собой частично закристаллизованную жидкость эвтектического состава системы $CaO — Al_2O_3 — Fe_2O_3 — SiO_2 — MgO$. О составе эвтектической жидкости в такой системе Н. А. Торопов говорит, что она имеет основность более низкую, чем основность исходных смесей для производства цемента.

Молекулярный состав алюмоферритно-стекловидных фаз клинкеров:
клинкер № 1—5,74 $CaO : 1{,}34\ Al_2O_3 : Fe_2O_3 : 0{,}63\ SiO_2$;
клинкер № 2—4,68 $CaO : 1{,}65\ Al_2O_3 : Fe_2O_3 : 0{,}31\ SiO_2$;
клинкер № 3—4,56 $CaO : 1{,}57\ Al_2O_3 : 0{,}80\ SiO_2$.

Рентгенофазовый анализ показывает, что эти фазы представляют собой слабозакристаллизованное вещество. На рентгенограмме имеется небольшое количество пиков малой интенсивности, но все они принадлежат минералу C_4AF (d=2,63; 2,03; 1,92; 1,79Å). Следовательно, кристаллической составляющей этих фаз является C_4AF.

Метод химического рационального анализа (борнокислая вытяжка) был применен и к исследованию гидратированных вяжущих. При анализе затвердевших клинкеров и цементов этим методом было установ-

лено, что величина CaO, растворимая в H_3BO_3, для затвердевшего клинкера выше, чем для исходного.

Известно, что из состава портланд-цементного клинкера в борной кислоте растворяются только силикаты кальция и остается нерастворенной алюминатно-алюмоферритная часть. Гидросиликаты кальция так же хорошо растворяются в борной кислоте, как и исходные силикаты. Можно считать, что из состава гидратированного клинкера в борной кислоте могут растворяться остатки негидратированных силикатов, гидросиликаты, гидроокись кальция, выделившаяся при гидратации. Причем за счет этих компонентов не может увеличиваться CaO борнокислой вытяжки гидратированного клинкера по сравнению с исходным.

Следовательно, увеличение содержания CaO, растворимой в борной кислоте, происходит за счет частичного или полного растворения продуктов гидратации алюминатно-алюмоферритной части клинкера. Для выяснения причин увеличения содержания CaO борнокислой вытяжки в гидратированном цементе было изучено действие борной кислоты на продукты гидратации алюминатов и алюмоферритов, входящих в состав портланд-цементного клинкера, и продуктов их взаимодействия с гипсом.

Было изучено поведение в 5%-ном растворе H_3BO_3 кубического гидроалюмината C_3AH_6 и смеси гексагонального и кубического гидроалюминатов, высокосульфатного и низкосульфатного гидросульфоалюминатов кальция.

Кубический гидроалюминат C_3AH_6 был получен при гидратации C_3A в гидротермальных условиях. Содержание CaO, растворимой в H_3BO_3, для C_3AH_6 составляет 11—12%. Смесь гексагонального гидроалюмината C_4AH_{13} и кубического гидроалюмината C_3AH_6 растворяется в значительно большей степени. Количество растворившейся в H_3BO_3 извести для этой смеси составляет 30—32% от CaO исходного C_3A.

Исследование гидросульфоалюминатов кальция, полученных различными методами, показало, что они полностью разлагаются раствором борной кислоты. При этом все количество CaO переходит в раствор и выпадает осадок $Al(OH)_3$. На основании полученных данных метод борнокислой вытяжки был применен для исследования состава продуктов гидратации некоторых смесей клинкерных минералов, а также продуктов гидратации портланд-цементного клинкера.

Были исследованы продукты гидратации смесей трехкальциевого алюмината с двухкальциевым силикатом без добавки и с добавкой гипса, твердевших в нормальных условиях. Оказалось, что при гидратации смеси $C_3A + \beta\text{-}C_2S$ получаются продукты, полностью растворяющиеся в борной кислоте, вся известь из их состава переходит в раствор. Так, при обработке раствором борной кислоты гидратированной смеси состава: $\beta\text{-}C_2S$ — 81,50, C_3A — 18,50% в борнокислой вытяжке помимо CaO силикатной растворилось 87,80% извести из состава исходного C_3A. То, что не вся известь C_3A растворилась в H_3BO_3, объясняется, по-видимому, неполнотой его гидратации. На термограмме данной гидратированной смеси нет эффектов кубического гидроалюмината, при низких температурах имеется только один эндотермический эффект при 170°С. Следовательно, при гидратации C_3A в смеси с силикатом кальция не образуется кубический гидроалюминат C_3AH_6. В качестве продуктов гидратации алюминатной составляющей образуются, видимо, гексагональные гидроалюминаты, либо их твердый раствор с продуктами химического взаимодействия C_3A и $\beta\text{-}C_2S$ при гидратации.

Данные, полученные при анализе гидратированного алюмоферрита C_4AF и его смесей, аналогичны результатам, полученным при исследовании гидратированного C_3A и его смесей.

При исследовании гидратированной смеси β-C_2S + C_3A + $CaSO_4$ было установлено, что в данном случае продуктом гидратации алюминатной составляющей является гидросульфоалюминат кальция, о чем можно судить по большому количеству связанного гипса.

При изучении гидратированной смеси брянского клинкера с трехкальциевым алюминатом было установлено, что известь введенного в смесь C_3A после гидратации полностью растворяется в H_3BO_3. Смесь имела состав: брянский клинкер — 93,1, C_3A — 6,9%.

Количество CaO, растворимой в H_3BO_3, для этой смеси увеличилось на 3,45% против такой же величины для негидратированного брянского клинкера, что составляет 80% от содержания CaO во введенном в смесь C_3A. Следовательно, при гидратации C_3A в смеси с клинкером также не происходит образования кубического гидроалюмината, в противном случае значительная часть CaO исходного C_3A осталась бы нерастворимой в H_3BO_3. Аналогично должен гидратироваться трехкальциевый алюминат, находящийся в самом клинкере.

На термограмме названной смеси также нет эффектов кубического гидроалюмината, имеются эндотермические эффекты только при температуре 174 и 509°C.

Эндоэффект при 509°C — разложение гидроокиси кальция. Эндоэффект при 174°C характеризует продукты гидратации трехкальциевого алюмината.

Такое же явление отсутствия термоэффектов кубического гидроалюмината кальция наблюдалось и при термографическом исследовании других гидратированных клинкеров и цементов на их основе.

ВЫВОДЫ

1. При гидратации алюминатной составляющей портланд-цементного клинкера не образуется кубический гидроалюминат C_3AH_6.

2. Наличие силикатов кальция стабилизирует гексагональные гидроалюминаты кальция, по-видимому, за счет образования твердого раствора между гексагональными гидроалюминатами и продуктами химического взаимодействия C_3A и силикатов при гидратации.

Б. Н. ВИНОГРАДОВ, М. М. СТОЛОВИЦКАЯ
(ВНИИСтром Московской обл.)

О МИКРОСКОПИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОКИСЕЙ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ЦЕМЕНТАХ И ИЗВЕСТКОВЫХ ВЯЖУЩИХ

В последние годы все более широкое распространение получают новые прогрессивные методы обжига дисперсных материалов во взвешенном состоянии.

При производстве вяжущих веществ уже используются печи кипящего слоя, ведется разработка конструкций принципиально отличных агрегатов — циклонных и вихревых печей, газоструйной установки для совмещенного процесса обжига и измельчения цемента.

Физико-химическая лаборатория института ВНИИСтром в течение ряда лет выполняла исследования фазового состава воздушной и гидравлической извести, портланд-цемента, каустических доломита и магнезита, полученных при скоростном обжиге карбонатных пород и сложных шихт во взвешенном состоянии. В ходе этих работ были получены экспериментальные данные, свидетельствующие об изменчивости величины среднего светопреломления тонкоагрегатных частиц окисей кальция и магния, возникающих на разных стадиях обжига. Поэтому выделения одного и того же вещества могут иметь различные формы, агрегатное строение, оптический рельеф и среднее светопреломление, что затрудняет правильную расшифровку фазового состава продуктов обжига. Указанные наблюдения послужили предпосылкой к постановке специального исследования влияния условий обжига карбонатных пород на светопреломление тонкоагрегатных частиц CaO и MgO с целью уточнения методики микроскопической идентификации этих компонентов продуктов скоростного обжига вяжущих веществ. При проведении исследований были приняты следующие конечные температуры — 650, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 и 1500° С с выдержкой 1 *ч*, среда — слабовосстановительная. Обжигу подвергались образцы кубической формы со стороной 25 *мм*. Следует отметить, что мы сознательно отказались от использования методов скоростного обжига во взвешенном состоянии, поскольку в этом случае невозможно обеспечить постоянство условий обжига, равномерность состава обожженного продукта и сопоставимость полученных проб.

В качестве исходных материалов использованы кристаллические карбонатные породы, состоящие на 94—99% из кальцита, доломита или магнезита (табл.).

Магнезит Саткинского месторождения окрашен в серый цвет, имеет крупнокристаллическое строение, состоит из крупных (до 10—15 *мм*) хорошо образованных бесцветных зерен с совершенной спайностью. По трещинам в виде примеси отмечаются примазки глинистого вещества, мелкие выделения пирита и гидроокислов железа.

Минералогический состав породы: магнезит — 94, доломит — 2,3, сидерит — 1,3, некарбонатные примеси — 2,4%.

Доломит Медведевского месторождения окрашен в белый цвет, имеет сахаровидную текстуру и крупнозернистую гранобластовую структуру. Кристаллы имеют неправильную форму и полисинтетические двойники. Размеры кристаллов 0,8—1,5 *мм*.

Химический состав исходных пород

Карбонатные породы	Содержание, %								
	SO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	SO_3	п. п. п.	сумма
Магнезит	1,64	0,53	0,20	0,79	0,65	46,53	0,05	50,42	100,81
Доломит	0,46	0,10	сл.	сл.	31,65	21,07	сл.	46,30	99,58
Мрамор	0,26	сл.	сл.	—	55,15	0,98	сл.	42,95	99,34

Состав породы: доломит — 99, некарбонатные примеси около 1%.

Кальциевый мрамор Уфалейского месторождения имеет светло-серый цвет и стеклянный блеск. Структура его среднезернистая, гранобластовая, в нем преобладают кристаллы кальцита с размером 0,2—0,8 *мм*.

Состав породы: кальцит — 95%, доломит — 4,5, некарбонатные примеси около 0,5%.

Обожженные образцы карбонатных пород изучались под микроскопом в иммерсионных препаратах. Пробы для изготовления препаратов отбирались с поверхности образцов, с глубины в 1 *см* и из центра.

В ряде случаев производились контрольные определения полноты диссоциации карбонатов химическими методами, снимались рентгенограммы. Результаты определения величины среднего светопреломления продуктов обжига карбонатных пород приведены на рисунке, построенном по данным изучения проб с поверхности обожженных образцов.

Окись магния, возникающая за счет диссоциации магнезита при температуре 650° С, имеет наименьшее светопреломление, равное $1{,}695 \pm 0{,}005$. При увеличении конечной температуры обжига наблюдается повышение светопреломления — быстрое в интервале 650—700°С и более медленное — в интервале 700—1100°С. Материал, обожженный при температуре 1200° С, приобретает максимальное значение этого показателя, равное $1{,}736 \pm 0{,}004$ и соответствующее светопреломлению природного минерала — периклаза.

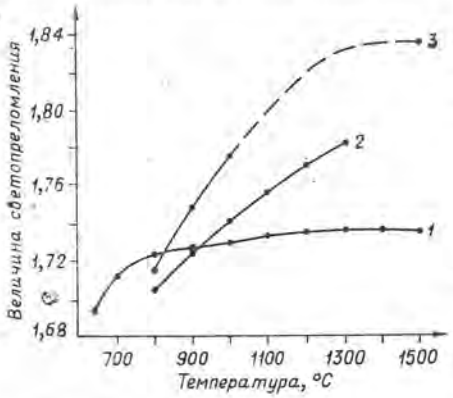
Окись кальция, образующаяся в результате диссоциации кальцита при температуре 800° С, характеризуется средним светопреломлением $1{,}715 \pm 0{,}002$. Рост величины показателя преломления частиц CaO происходит с большей скоростью, чем у продуктов обжига магнезита, и уже при температуре 1000° С значение N достигает $1{,}775 \pm 0{,}004$, т. е. максимально определимое с помощью стандартного иммерсионного набора.

Для полиминеральных продуктов обжига доломита, состоящих из CaO и MgO, получены промежуточные значения среднего светопреломления от $1{,}704 \pm 0{,}002$ при температуре 800° С до $1{,}780 \pm 0{,}005$ при температуре 1300° С.

Опубликованные ранее [1] результаты рентгеноструктурного анализа продуктов обжига кальцитового мрамора показали, что изменение температуры получения окиси кальция не влияет на параметры ее кристаллической решетки. Поэтому изменение величины среднего светопреломления продуктов обжига не является следствием каких-либо нарушений

правильности кристаллического строения окисей кальция или магния, или изменения параметров решетки. С другой стороны, отсутствие в исследованных пробах углекислоты, подтвержденное химическими определениями, позволяет исключить предположение о влиянии на среднее светопреломление продуктов обжига недиссоциированных карбонатов, имеющих, как известно, значительно меньшее светопреломление.

Мы считаем, что отмеченная изменчивость величин среднего светопреломления продуктов обжига, представленных окисями кальция и магния, обусловлена различиями в физических свойствах частиц, и, в первую очередь, в количестве и размерах пустот, образовавшихся при диссоциации за счет разрушения групп $(CO_3)^{2-}$ и удаления углекислоты. В пустоты малого сечения иммерсионная жидкость проникнуть не может, и в них сохраняется защемленная газовая фаза. Материал с такими пустотами представляет собой гетерогенную систему из скрытокристаллической окиси кальция или магния, иммерсионной жидкости, заполняющей более крупные пустоты, и защемленной газовой фазы, сохраняющейся в пустотах малого сечения. Естественно, что при определении светопреломления частицы иммерсионным методом мы измеряем не показатель преломления CaO или MgO, а средний «кажущийся» показатель преломления гетерогенной системы.



Зависимость среднего светопреломления продуктов обжига карбонатных пород от температуры обжига:

1 — магнезит; *2* — доломит; *3* — кальцит.

Благодаря этому при иммерсионном определении среднего светопреломления окиси кальция могут быть получены значения от 1,37 (если пустоты так малы, что в них вообще не попадает иммерсионная жидкость) до 1,80 (при заполнении всех пустот «йодистым» метиленом с $N = 1{,}74$). Чаще всего значения среднего светопреломления псевдоморфоз скрытнокристаллической окиси кальция по кристаллам кальцита находятся в пределах 1,72—1,78, что соответствует лишь частичному (в пределах 60—90%) заполнению пустот иммерсионной жидкостью.

Среднее светопреломление псевдоморфоз CaO и MgO по кристаллам доломита находится в пределах 1,70—1,76, а псевдоморфоз MgO по магнезиту — от 1,69 до 1,72.

При повышении температуры обжига происходит рекристаллизация CaO и MgO, сопровождающаяся спеканием, т. е. уменьшением объема пустот при увеличении их размеров. В связи с этим возрастают степень заполнения пустот иммерсионной жидкостью и величина среднего — «кажущегося» светопреломления продуктов обжига.

Характерной особенностью продуктов обжига крупнокристаллических карбонатов при низких температурах (650—800° С для магнезита и 800—1100° С для кальцита) является наличие аномальной анизотропности, связанной с напряжениями сжатия под действием сил поверхностного натяжения, ориентированных перпендикулярно поверхности и направлению роста кристаллов CaO или MgO.

Происхождение оптических аномалий в выделениях окиси кальция объясняется следующим образом [2].

Исходный кальцит характеризуется присутствием в элементарной ячейке изолированных групп $(CO_3)^{2-}$, несущих отрицательный электрический заряд. Величина ребра спайного ромбоэдра кальцита равна 6,41Å, ребро же кубической элементарной ячейки окиси кальция равно 4,81Å. Поэтому разрушение групп $(CO_3)^{2-}$ с выделением аниона O^{2-} и удалением углекислоты приводит к нарушению энергетического баланса решетки.

При диссоциации элементарного слоя кальцита, примыкающего к трещине спайности, возникают сжимающие усилия, имеющие разные величины. Последние изменяются в зависимости от направления. Наибольшая величина сжатия характерна для направления от поверхности в глубь кристалла, поскольку в этом направлении суммируется сила поверхностного натяжения и сила притяжения разноименно заряженных ионов. В результате воздействия этих сил происходит перемещение ионов кальция и кислорода в диссоциированном слое от поверхности (трещины спайности) к недиссоциированному кальциту, сопровождающееся расширением трещины.

В плоскости поверхности диссоциированного слоя действуют силы ионного притяжения. Эти силы имеют значительно меньшую величину, т. к. распределяются, в соответствии с координационным числом, по шести направлениям. Поэтому сближение ионов в плоскости поверхности слоя происходит гораздо медленнее, сопровождается разрывами связей и появлением различных дефектов, обусловленных сохранением на некоторое время реликтов кристаллической структуры исходного кальцита.

При увеличении глубины диссоциации кальцита продолжается формирование решетки окиси кальция, упорядоченной в направлении от поверхности к центру и искаженной, с разрывами, в плоскости поверхности. В результате этого происходит расщепление диссоциированного слоя на тонкие волоконца, растущие в направлении, перпендикулярном поверхности исходной трещины спайности. Напряженное состояние таких волокон, сложенных кристаллической решеткой окиси кальция, обусловлено силами поверхностного натяжения, действующими от поверхности к оси волокон.

Аномальное двупреломление и является следствием напряженного состояния.

В дальнейшем при собирательной кристаллизации, псевдоморфозы окиси кальция по кальциту разрушаются и на их месте формируются округлые (изометричные) кристаллики окиси кальция.

По результатам определений среднего светопреломления скрытокристаллических агрегатов окисей кальция и магния и изучения оптических аномалий в них под микроскопом в поляризованном свете при включенном анализаторе уточнена схема процесса рекристаллизации окисей кальция и магния в псевдоморфозах по кальциту, доломиту и магнезиту, состоящая из следующих стадий:

1. Начальная стадия. Диссоциация завершилась (для кальцита и доломита при температурах 900—1000° С, для магнезита — при 700° С), но сохранились реликты строения исходного карбоната, в связи с чем наблюдается аномальная анизотропность. Среднее светопреломление весьма низкое (для псевдоморфозы по кальциту менее 1,75; по доломиту — менее 1,72; по магнезиту — менее 1,71).

2. Промежуточная стадия. В результате частичной рекристаллизации окисей кальция и магния устранены напряжения, вызывающие аномальное двупреломление, и материал приобретает изотропность (для кальцита и доломита в интервале 1000—1100° С, для магнезита — 800° С).

Однако скрытнокристаллическое строение псевдоморфозы сохраняет-

ся, т. к. размер отдельных кристалликов CaO и MgO остается еще за пределами разрешающей способности микроскопа (менее 0,5 *мк*). Среднее светопреломление по кальциту увеличивается до 1,78, по доломиту — до 1,75; по магнезиту — до 1,72.

3. Конечная стадия. Температура обжига для кальцита и доломита выше 1100°С, для магнезита выше 900°С, размер кристаллов окисей кальция и магния увеличивается до 1—2 *мк*, светопреломление их приближается к табличным значениям. Начинается распад псевдоморфозы с дальнейшим ростом отдельных не связанных между собой кристаллов CaO и MgO.

Таким образом, можно не только идентифицировать выделение окисей кальция и магния, но и определить характер кристаллизации этих фаз и микроструктуру частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Волженский, Б. Н. Виноградов. К вопросу о кристаллическом строении мягко обоженной извести. Изв. ВУЗов «Строительство и архитектура», 1962, № 1.
2. Б. Н. Виноградов. Условия образования и свойства пережженной извести. Автореф. дисс. М., ВНИИНСМ, 1963.

МЕСТНЫЕ ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

А. С. ТРЕТЬЯКОВА

(ИФХИМС СО АН СССР, г. Новосибирск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТВЕРДЕНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНОГО ЦЕМЕНТА ИЗ МЕРГЕЛЕЙ КУЛУНДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Кулунда является одним из ведущих сельскохозяйственных районов Западной Сибири и Казахстана. Кроме того, на базе солевых богатств здесь развивается химическая промышленность. Все это определяет неуклонный рост потребности района в строительных материалах.

Геологами Западно-Сибирского геологического управления при поисках и разведке солей Кулунды попутно было обнаружено 102 месторождения мергелей. Некоторые из них были разведаны. Число месторождений, которые могут служить сырьевой базой для производства строительных материалов, может быть значительно увеличено при дальнейшем развитии геологоразведочных работ. Все разведанные месторождения расположены на расстоянии 5—8 *км* от населенных пунктов и не более 50 *км* от крупных железнодорожных станций.

Кулундинские мергели отличаются от мергелей, известных в производстве. Они, в большинстве случаев, тонкодисперсны и залегают в донных отложениях пересохших озер. Особенностью их является рыхлая глиноподобная структура, тонкий гранулосостав, распространение непосредственно на поверхности или под почвенным слоем толщиной до 0,5 *м* [1].

Таблица 1

Химическая характеристика мергелей

Месторождения и № проб	Химический состав, %										
	H_2O	п.п.п.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SO_3	R_2O	Σ
Волчихинское	1,28	42,76	1,46	0,05	0,80	сл.	47,98	4,00	0,70	0,97	100,00
Усть-Волчихинское	1,24	38,04	13,50	2,56	0,78	0,10	26,00	16,72	сл.	1,06	100,00
Барганское, 1	4,75	20,83	29,12	3,95	0,70	0,10	18,92	9,63	8,72	3,23*	100,00
Барганское, 2	7,68	27,00	8,10	1,00	0,40	—	27,13	12,50	14,59	1,60*	100,00
Барганское, 353	4,76	31,64	12,26	2,52	0,65	сл.	26,63	12,00	7,58	1,97	100,00
Барганское, 359	4,24	25,44	23,06	3,75	0,75	—	23,63	9,56	7,43	2,52	100,38
Татинское, 791	3,10	31,04	25,92	3,50	0,60	—	9,58	22,60	0,50	3,16*	100,00
Харитоновское, 1	1,94	31,50	24,85	4,49	1,70	—	18,97	15,42	0,29	1,55	100,71
Харитоновское, 2	1,85	28,50	28,41	5,09	1,85	—	18,77	13,29	0,28	2,18	100,22

* По разности.

Химико-минералогический состав их довольно разнообразен и может быть охарактеризован как смесь карбонатов кальция и магния, соединений кремнезема и глинозема и сернокислого кальция (табл. 1).

Ввиду значительного содержания углекислого магния в виде магнезита или доломита и полиминеральности пород особое внимание было уделено выявлению роли окиси магния в мергелях.

В предыдущих исследованиях по вопросу твердения магнезиального цемента использовались чистые химические реактивы, а вопрос твердения цемента из магнезиальных мергелей озерного происхождения до сих пор оставался неизученным.

В связи с этим в настоящей работе были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать фазовый состав магнезиальных вяжущих веществ, полученных из мергелей Кулунды, с предварительным изучением этого вопроса на чистых материалах, а также выявить роль образующих фаз и формирования прочности исследованных материалов.

2. Дать характеристику мергелей и показать возможность использования их для производства местных строительных материалов.

Изучением процесса твердения магнезиального цемента занимались многие исследователи [2—4]. Однако единства взглядов на процессы твердения и состав продуктов цемента еще не достигнуто. Процесс твердения объясняется или образованием оксихлоридов магния (Л. Г. Берг, С. Г. Ганелина и И. П. Выродов), или гидратацией окиси магния (А. А. Байков, В. Ф. Журавлев). В. В. Шелягин и позднее О. Б. Адомавичюте предполагали, что при твердении образуется и то, и другое. Но их опыты были поставлены на синтетических смесях с высокой концентрацией хлористого магния.

Нами проводилось исследование процесса твердения магнезиального цемента на синтезированном $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, природном магнезите с содержанием $MgCO_3$ 97,5% и природном мергеле одного из месторождений Кулунды с содержанием $MgCO_3$ 32%. Исследование проведено на большом диапазоне смесей с соотношением $MgO : MgCl_2$ от 1 : 1 до 20 : 1.

Термографическое исследование затвердевшего цемента показало, что в том случае, когда исходным продуктом был взят синтезированный $MgCO_3$, по мере увеличения содержания окиси магния, т. е. с увеличением соотношения $MgO:MgCl_2$, картина меняется в сторону увеличения эндотермического эффекта $Mg(OH)_2$ в температурном интервале 400—410° С, и уменьшения эндоэффектов оксихлорида магния при температурах 450—480, 530—580 и 730° С (рис. 1, *а*).

В затвердевшем цементе на базе природного магнезита при малой концентрации хлористого магния (20:1) образуется только $Mg(OH)_2$. Но так же, как и в предыдущем случае, содержание $Mg(OH)_2$ в цементе увеличивается по мере увеличения соотношения $MgO:MgCl_2$, соответственно уменьшается содержание оксихлоридов магния (рис. 1,*б*). Кристаллооптический и электронномикроскопический анализ подтверждают результаты термического анализа. Рентгенограммы твердевшего магнезиального цемента, полученного из $MgCO_3$, показали также изменение фазового состава с увеличением соотношения $MgO : MgCl_2$ от 1 : 1 до 20 : 1. По данным рентгеновского и других видов анализа, преобладающим продуктом твердения цемента с высокой концентрацией $MgCl_2$ является оксихлорид магния и с малой концентрацией — $Mg(OH)_2$, т. е. при условиях, близких к практическим, основным продуктом твердения является $Mg(OH)_2$ с незначительным количеством оксихлоридов магния. На рентгенограмме цемента с соотношением $MgO : MgCl_2$, равным 20 : 1, имеются единичные линии, принадлежащие оксихлориду магния.

После того, как был изучен процесс твердения магнезиального цемента из чистых минералов, было проведено исследование процесса твердения цемента, полученного из природного сырья — мергеля Харитоновского месторождения.

По данным термического анализа можно сказать, что состав затвердевшего цемента также зависит от соотношения $MgO:MgCl_2$ (рис. 2).

В данном случае даже при высокой концентрации $MgCl_2$ (2:1 и 3:1) основным продуктом твердения является $Mg(OH)_2$, о чем свидетельствует наличие эндотермических эффектов при температуре 416—425° С.

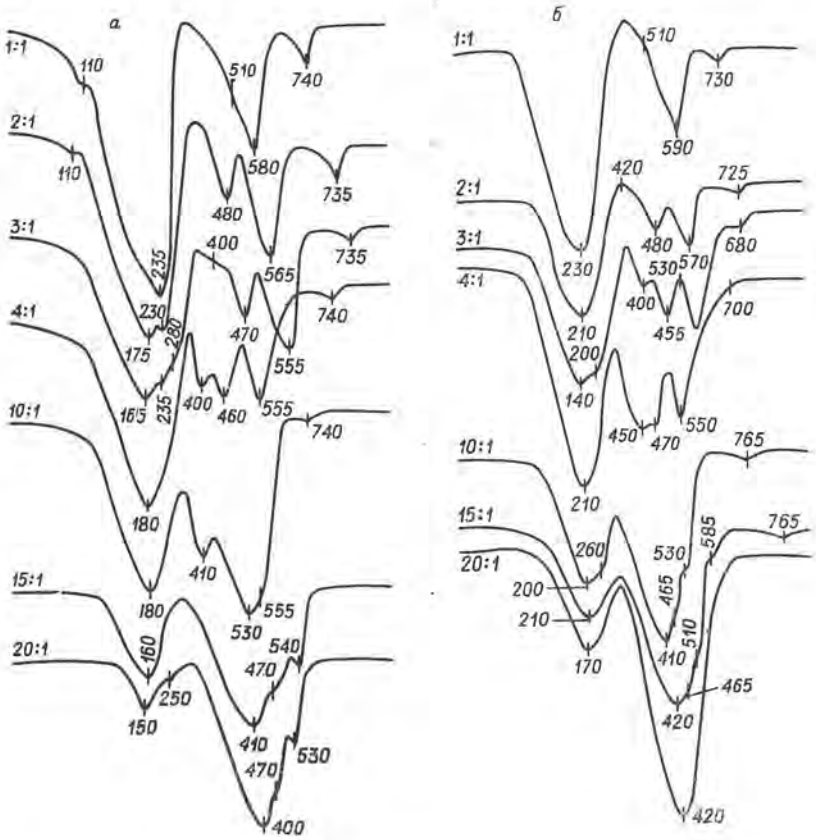


Рис. 1. Термограммы магнезиального цемента с различным соотношением $MgO : MgCl_2 \cdot 6H_2O$:

а — исходный материал — $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ синтезированный; *б* — исходный материал $MgCO_3$ природный.

Кристаллооптический анализ показал, что в цементе с соотношением до 4:1 присутствует $Mg(OH)_2$ и оксихлорид магния, с преобладанием первого. При соотношении 4:1 и выше имеется большое количество $Mg(OH)_2$, образующего остов кристаллов и очень мало частиц с показателем преломления 1,537 (оксихлоридов).

Механическая прочность магнезиального цемента зависит от состава продуктов твердения. Наибольшая прочность получена при соотношении $MgO:MgCl_2$, равном 10:1 (если исходный продукт $MgCO_3$) и 3:1 (если цемент получен из мергеля). При таких соотношениях преобладающим

продуктом твердения является $Mg(OH)_2$ с очень незначительным количеством оксихлоридов магния (табл. 2).

Как в том, так и в другом случае прочность обусловливается наличием кристаллической фазы гидрата окиси магния, армированной тонкими волокнистыми кристаллами оксихлоридов магния.

Таким образом, исследованиями установлено, что процесс твердения магнезиального цемента связан с образованием как гидрата окиси магния, так и оксихлоридов магния, в зависимости от содержания хлористого магния.

Сравнительное изучение процесса твердения показало, что количество оксихлоридов магния уменьшается по мере перехода от синтетического материала к природному, связано это с наличием примесей в последнем.

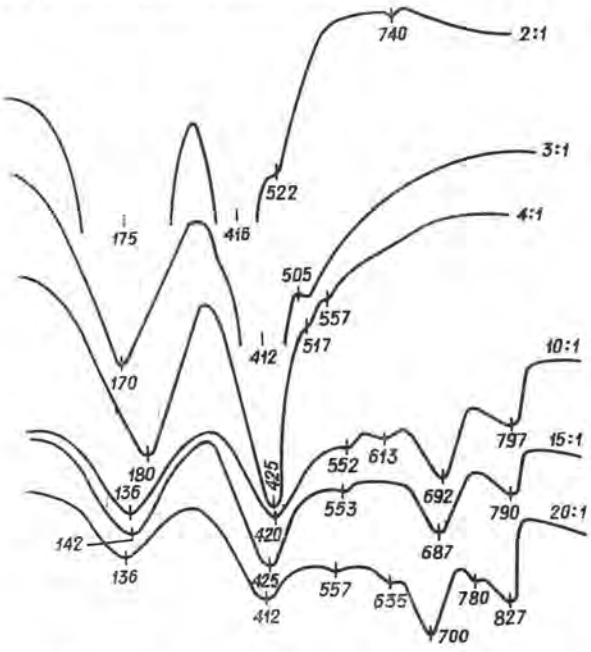


Рис. 2. Термограммы магнезиального цемента, полученного из мергеля Харитоновского месторождения с различным соотношением $MgO : MgCl_2$

Результаты исследования фазового состава магнезиальных вяжущих веществ дают возможность подобрать оптимальные соотношения $MgO : MgCl_2$ с целью повышения механической прочности изделий из магнезиального цемента.

Во второй части работы показана возможность использования мергелей Кулунды для производства местных строительных материалов. Для технологических испытаний брали мергели пяти наиболее характерных месторождений. Испытания подтвердили, что они могут быть использованы для производства извести воздушной и гидравлической, роман-цемента и магнезиальных вяжущих веществ.

Результаты лабораторных испытаний были проверены в полузаводских условиях на одной из проб Барганского месторождения: при температуре 800° С получен гидравлический вяжущий материал, отвечающий требованиям ГОСТа. Одновременная проверка поведения сырья при термообработке и помоле показала, что и в этом случае никаких осложнений не возникает.

Полученные вяжущие вещества могут быть использованы не только для строительных растворов, но и для изготовления автоклавных строительных материалов. Расчетные данные о составе шихт приведены в табл. 3, здесь же даны результаты физико-механических испытаний образцов после автоклавной обработки. Кроме лабораторных испытаний проведена гидротермальная обработка образцов двух проб различного состава на Новосибирском газобетонном заводе № 2. В результате получен материал с прочностью до 400 *кг/см*^{2} при сжатии.

Как показали наши исследования, механическая прочность автоклавных изделий обеспечивается наличием низкоосновных гидросиликатов

Таблица 2

Результаты физико-механических испытаний магнезиальных вяжущих материалов

Исходный материал	Состав смесей MgO: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Вода затворения, %	Сроки схватывания		Предел прочности при сжатии (в *кг/см²*) через		
			начало	конец	1 сут.	7 сут.	28 сут.
$MgCO_3$ природный	1:1	4,1	4 ч 07 мин	4 ч 30 мин	95,5	127	224
	2:1	7,1	3 41	4 19	191	190	255
	3:1	8,3	3 04	3 14	326	247	320
	4:1	9,2	2 44	2 59	351	247	341
	10:1	22,2	2 43	2 58	327	355	342
	15:1	25,0	0 55	1 05	171	216	258
	20:1	42,0	0 04	0 06	69,3	141	142
Мергель природный	1:1	8,6	>4 30	0 06	8,3	16,0	51,4
	2:1	12,4	2 03	>4 00	13,6	19,7	80,5
	3:1	20,3	0 17	0 35	15,2	50,6	87,0
	4:1	28,0	0 15	0 22	11,5	45,6	67,5
	10:1	37,6	0 14	0 19	9,6	20,5	27,3
	15:1	41,2	0 12	0 18	7,60	17,9	18,0
	20:1	42,1	0 10	0 15	7,90	19,6	26,5

Таблица 3

Физико-механические свойства автоклавных материалов

Месторождения и № проб	Время запаривания, ч	Состав шихт			Предел прочности при сжатии, *кг/см²*		Объемный вес, *г/см³*	Водопоглощение, %
		вяжущее	песок		после запаривания	после 2 мес. водного хранения		
			мелкая фракция	крупная фракция				
Лабораторные условия								
Волчихинское	8	5,26	94,74	—	541	244	—	—
»	12	5,26	94,74	—	545	244	—	—
Барганское 358	8	72,76	27,24	—	430	410	—	—
» »	12	72,76	27,24	—	489	338	—	—
Барганское 359	8	100,0	—	—	200	180	—	—
» »	12	100,0	—	—	267	205	—	—
Татинское 791	8	99,78	0,22	—	578	225	—	—
» »	12	99,78	0,22	—	642	—	—	—
Харитоновское 1	8	95,73	4,27	—	354	150	—	—
То же	12	95,73	4,27	—	377	212	—	—
»	8	100,0	—	—	524	—	—	—
Заводские условия								
Харитоновское 1	8	100,0	—	—	414	—	1,85	13,4
То же	8	50,0	—	50,0	315	—	2,09	6,71
»	8	20,0	—	80,0	200	—	2,09	5,92
Барганское 359	8	100,0	—	—	200	—	1,90	14,45
То же	8	50,0	—	50,0	154	—	2,09	13,4
»	8	20,0	—	80,0	136	—	2,06	4,9

кальция и магния. Процессы твердения в данном случае аналогичны процессам, протекающим при автоклавировании силикатных изделий. Возможно присутствие неразложившегося $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$,

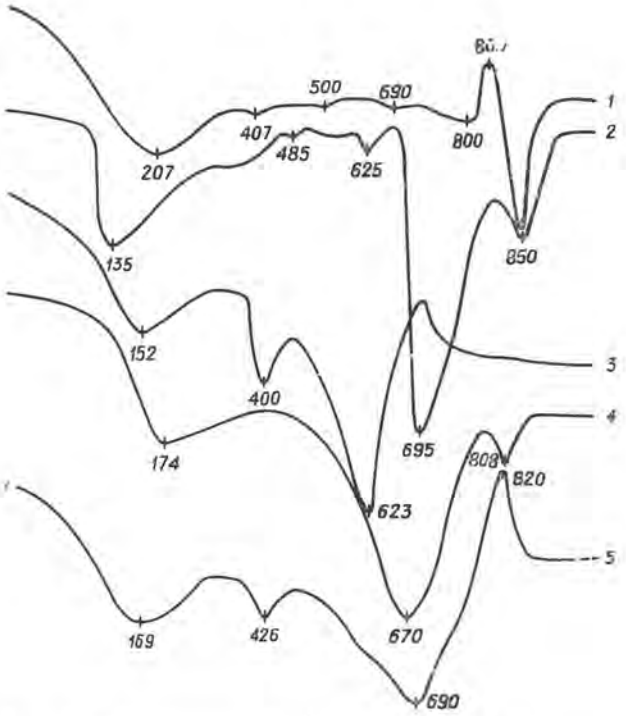


Рис. 3. Термограммы образцов из мергелей Кулунды, обработанных в автоклаве в течение 12 ч;

1 — Волчихинское; *2* — Усть-Волчихинское; *3* — Барганское 358; *4* — Барганское 359; *5* — Харитоновское I.

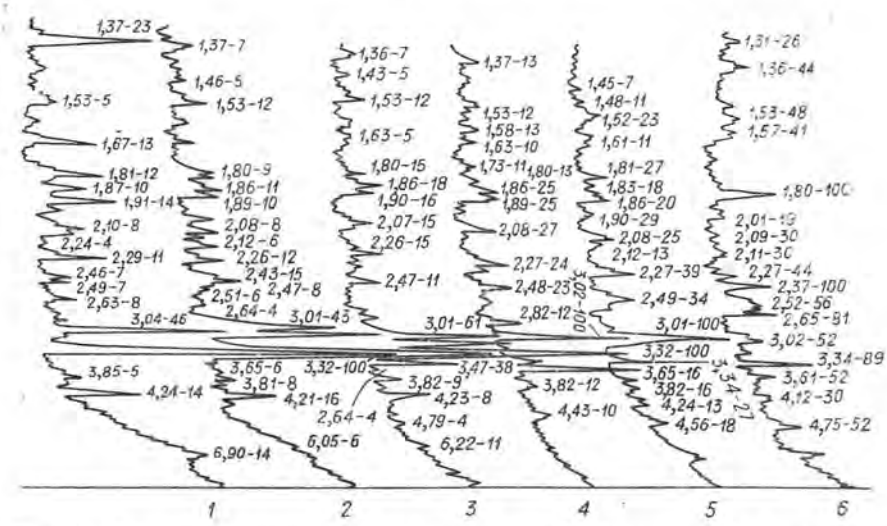


Рис. 4. Рентгенограммы образцов из мергелей Кулунды, обработанных в автоклаве в течение 12 ч.

Месторождения и номера проб: *1* — Волчихинское; *2* — Усть-Волчихинское; *3* — Барганское 358; *4* — Барганское 359; *5* — Харитоновское I; *6* — Татинское.

SiO_2 (рис. 3, 4). Надо отметить, что в качестве добавки к вяжущему материалу можно использовать материал подстилающего слоя, в залежах мергелей представляющий собой песок и супеси.

При разработке условий эксплуатации месторождений должны быть учтены особенности залегания пород, их структура и естественная влажность. В сравнении с обычной схемой эксплуатации месторождений известняков и мергелей исключаются буровзрывные работы, операции предварительного помола и дробления сырья. Инженерное решение должно быть выполнено применительно к местным условиям.

Себестоимость тонны вяжущих веществ определяется в пределах 6—7 руб., а 1000 шт. автоклавного кирпича марки «200» — 22 руб., в то время, как себестоимость 1000 шт. силикатного кирпича марки «200» на заводе № 2 в Новосибирске составляет 30 руб.

На основании технологического исследования определены перспективы и показана возможность использования мергелей Кулунды для производства местных строительных материалов, начиная с карбонатных пород, пригодных для производства воздушной извести, и кончая магнезиальными мергелями, пригодными для производства магнезиального цемента. Полученные данные помогут определить возможность использования аналогичных пород других месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Логвиненко, Г. Д. Урываева, А. С. Третьякова, М. А. Савинкина и др. Гипсы и мергели Кулундинской степи. Новосибирск, Изд. СО АН СССР, 1961.
2. Л. Г. Берг, Г. С. Ганелина. К вопросу о физико-химической сущности твердения магнезиального цемента. Изв. Казанск. фил. АН СССР, 1955, № 2.
3. И. П. Выродов. О структурообразовании магнезиальных цементов. Ж. прикл. хим., 1960, XXXIII, вып. 11.
4. О. Д. Адомавичюте, И. В. Яницкий и В. И. Вектарис. Изучение системы $MgO—MgSO_4—H_2O$. Тр. АН ЛитССР, 1961, 2 (25).

Р. С. ИСХАКОВ, Б. Н. ВИНОГРАДОВ
(СибЗНИИЭП, г. Новосибирск,
Московский инженерно-строительный институт им. В. В. Куйбышева)

ГИДРАВЛИЧЕСКАЯ ИЗВЕСТЬ ИЗ МЕРГЕЛИСТЫХ ИЗВЕСТНЯКОВ ДЛЯ ЯЧЕИСТЫХ БЕТОНОВ

Западная Сибирь располагает огромными запасами карбонатных пород, используемых в различных отраслях народного хозяйства, причем месторождения их отличаются перемежаемостью разновидностей. По геологическим данным, среди известняков встречаются чистые разности, слабомергелистые, мергелистые, сильномергелистые, ожелезненные, окремненные и мергели. Значительное распространение получили, наряду с чистыми известняками, слабомергелистые и мергелистые [1].

Мергелистые известняки содержат до 20% глинистых примесей и не применяются для производства строительной воздушной извести. Из них можно получить гидравлическую известь. Но в нашей стране гидравлическая известь не производится, в связи с чем не используется большое количество мергелистых известняков.

Учитывая особенности состава гидравлической извести, содержащей свободную CaO и клинкерные минералы, можно предположить, что применение этого вяжущего в производстве ячеистого бетона даст возможность получать материал более стойкий в смысле долговечности, чем ячеистый бетон, изготавливаемый на воздушной извести.

Работа, проведенная во ВНИИСТРОМе Л. М. Блюменом, Ю. М. Буттом, Х. С. Воробьевым и А. А. Крупиным, показывает, что путем низкотемпературного обжига мергелистых известняков или искусственно составленной шихты можно получить вяжущие вещества с различным соотношением свободной окиси кальция и клинкерных минералов [2].

Недостаточная изученность фазового состава гидравлической извести, отсутствие исследований технологических свойств затрудняют ее использование в производстве ячейстых бетонов.

Задача настоящей работы заключается в обосновании возможности и целесообразности применения продуктов обжига мергелистых известняков Западной Сибири в производстве ячеистых бетонов.

Для приготовления ячеистых бетонов используются в основном три вида вяжущих: клинкерный цемент, молотая негашеная известь и смешанное вяжущее, представляющее собой искусственную смесь извести с цементом. Последний вид вяжущего является весьма эффективным, а ячеистые массы на его основе обладают всеми преимуществами силикатных смесей, обеспечивая подъем температуры, интенсивность газовыделения и вспучивания, быстрое схватывание и доавтоклавную прочность. Бетоны из них имеют повышенную долговечность, свойственную цементным газобетонам, и обеспечивают лучшую защиту арматуры от коррозии вследствие высокой щелочности среды.

Смешанное вяжущее в виде гидравлической извести можно получить обжигом мергелистых известняков.

Изучение фазовых превращений при обжиге извести производилось с применением рентгенографического анализа на ионизационной установке УРС-50 и петрографическим исследованием в прозрачных шлифах и иммерсионных препаратах. Фазовый состав образцов ячеистого бетона определялся исследованием в прозрачных шлифах и методом термического анализа.

Таблица 1

Химический состав проб известняка

№ проб	Содержание, %							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O	п. п. п.
1	1,48	0,15	0,17	54,89	0,17	следы	0,12	43,00
2	7,44	0,72	0,48	51,86	0,19	0,02	0,14	39,38
3	3,80	1,17	0,53	45,15	1,38	2,06	—	41,9
4	6,59	1,90	0,71	50,21	0,58	0,10	—	39,91

В качестве сырья для получения гидравлической извести были использованы мергелистые известняки Врублево-Агафьевского месторождения Алтайского края (табл. 1). Известняки слагаются кристаллическим кальцитом, примесями некарбонатных минералов, среди которых отмечено присутствие темно-бурого полупрозрачного глинисто-железистого вещества и жильного кварца. Глинисто-железистое вещество представлено полупрозрачной железистой гидрослюдой с высоким светопреломлением $N > 1{,}60$.

Таблица 2

Режимы обжигов известняка

Температура, °С	Подъем температуры, ч	Выдержка, ч	Время снижения до 200 °С, ч
800—900	3	8	2
1050—1200	4	5	3
1350	4	3	4

Обжиг осуществлялся в лабораторных печах при максимальных температурах 800, 900, 1050 и 1350° С (табл. 2) и в производственной кольцевой печи. Полупромышленные пробы обжигались в кольцевой печи при 950 °С с продолжительностью общего цикла 42 *ч*.

Известь имела следующие характеристики: активность 74%, время гашения 8 *мин*, температура гашения 70 °С. Известь перемалывалась с речным песком в соотношении 1 : 1 по весу до тонкости 4—18% остатка на сите № 0,085. Было испытано три состава с соотношением извести к песку как 20 : 80, 30 : 70 и 25 : 75 в % по весу. Образцы формовались размерами 10×10×10 *см* объемного веса 700 и 500 *кг/м*³. Для регулирования времени гашения извести вводилось жидкое стекло из расчета 1 *л* на 1 *м*³ замеса с $\alpha = 1{,}3$ и строительный гипс в количестве 5% от веса вяжущего.

Водотвердое отношение соответствовало 0,60 для γ — 700 *кг/м*³ и 9,65 для γ — 500 *кг/м*³. Расход алюминиевой пудры ПАК-3 0,08% от веса сухого материала для γ — 700 *кг/м*³ и 0,12% для γ — 500 *кг/м*³. Образцы запаривались в производственном автоклаве при давлении 8 *ат* по режиму: 4+10+5 *ч* (табл. 3).

Одновременно были изготовлены образцы-близнецы на воздушной извести состава 25 : 75 и портланд-цементе состава 40 : 60. После 18-месячного пребывания в естественных атмосферных условиях образцы на воз-

душной извести имели признаки разрушения — около углов и ребер образование тонких трещин. Образцы на гидравлической извести и цементе не имели видимых признаков разрушений.

Процессы, происходящие при обжиге мергелистых известняков, и фазовый состав ячеистого бетона изучались на гидравлической извести. Диссоциация кальцита начинается при обжиге до 800° С и полностью достигается в интервале 1000—1050° С, в этом же интервале температур усваивается глинистое вещество с образованием белита и алюмоферритов кальция. Кварц реагирует с окисью кальция сравнительно медленно, толщина слоя продуктов твердофазовых реакций на поверхности зерен кварца составляет: при 800—900° С менее 1—2 *мк*, при 1000—1050° С до 5, при 1200° С до 10 и при 1300—1350° С до 20 *мк*. Взаимодействие окиси кальция с кварцем и обезвоженным глинисто-железистым веществом происходит в широком интервале температур (800—1350° С; рис. 1).

Таблица 3

Физико-механические свойства автоклавированных образцов

Состав (в % по весу) известь-песок	Объемный вес, *кг/м*³	Прочность при сжатии, *кг/см*²	Морозостойкость в циклах без признаков разрушения
20:80	700	47,0	25
25:75	700	50,0	25
30:70	700	57,0	25
20:80	500	20,0	—
25:75	500	26,0	—
30:70	500	30,0	—

Первоначально реакции идут в твердых фазах на контактах зерен, при 1350° С появляется жидкий расплав, присутствие которого резко ускоряет процесс взаимодействия окиси кальция с кремнеземом. Полностью усвоение кварца наблюдается лишь при температурах выше 1350° С.

Таблица 4

Минералогический состав проб извести

№ проб	Температура обжига, °С	Содержание, %						
		CaO	$Ca(OH)_2$	Кальцит	Кварц	Белит	Алюмоферрит.	Прочие минералы
1	800	67,5	17	11,9	1,5	0,7	0,9	0,5
	900	72,8	15,5	8,0	1,0	1,2	1,1	0,4
	1050	95,0	—	—	2,5	1,5	0,6	0,4
	1200	—	—	—	—	—	—	—
	1350	93,5	—	—	1,5	3,5	1,0	0,5
2	800	57,8	14,4	19,5	5,5	1,5	0,8	0,5
	900	44,3	36,5	8,5	7	2,0	1,3	0,4
	1050	87	—	—	7,5	3,8	1,4	0,3
	1200	—	—	—	—	—	—	—
	1350	85,1	—	—	3,0	9,5	2	0,4
3	950	71,9	9,9	2,9	0,1	9,8	4,2	1,2
4	950	32,1	35,5	8,6	0,9	15	7,4	0,5

Принадлежность продуктов реакций окиси кальция с кварцем и глинисто-железистым веществом к белиту и алюмоферритам подтверждается: а) для белита — кристаллооптическими константами ($Np = 1{,}715 \pm 0{,}002$; $Ng = 1{,}733 \pm 0{,}002$, двупреломлением 0,018, наличием линий $C\frac{d}{n}$ 2,72—2,17 Å на рентгенограммах); б) для алюмоферритов — высоким светопреломлением ($N > 1{,}78$), анизотропностью, коричневой окраской и наличием

линий $C\frac{d}{n}$ 2,66 Å на рентгенограммах. Минералогический состав пробуказан в табл. 4.

В полупромышленных пробах извести (пробы № 3 и 4) преобладают примеси глинисто-железистого вещества, в незначительном количестве наблюдается жильный кварц. Известь слагается микрокристаллической окисью кальция с размером зерен 2—15 *мк*. Клинкерные минералы, образовавшиеся при твердофазовых реакциях CaO с дегидратированными гидрослюдами и кварцем, представлены тонкодисперсным белитом (β — $2CaO \cdot SiO_2$) и алюмоферритами кальция.

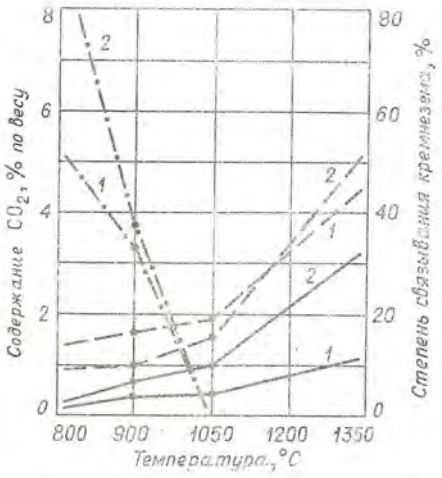


Рис. 1. Влияние температуры обжига на содержание CO_2 и растворимого кремнезема в извести проб № 1 и 2:

сплошные линии — содержание кремнекислоты, связанной в $\beta - 2CaOSiO_2$; штриховые линии — степень связывания кремнекислоты в $\beta - 2CaOSiO_2$ в процентах к общему ее содержанию; штрих-пунктирные линии — содержание CO_2.

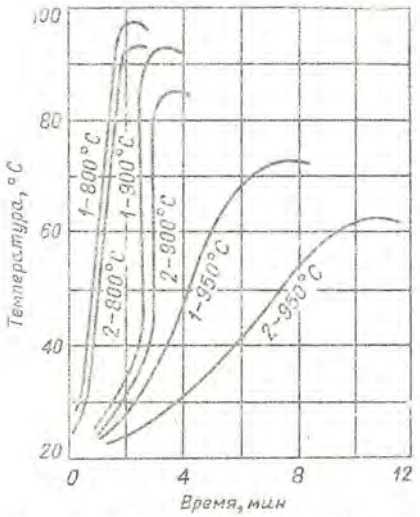


Рис. 2. Кривые гашения проб извести (цифра и число на кривой означают соответственно номер пробы и температуру обжига).

Скорость гидратации извести определяется величиной удельной поверхности окиси кальция и непосредственно зависит от величины кристаллов CaO, в связи с чем наиболее быстро гидратируется скрытокристаллическая и микрокристаллическая окись кальция в извести, обожженной при низких температурах (800—900° С). Чистая известь пробы № 1, содержащая 78,8% CaO, имеет максимальную температуру гашения 94—97° С. Снижение CaO в пробе № 2 до 57,8 снижает температуру гашения до 58,93° С. Пробы полупромышленного обжига (950° С) характерны большей продолжительностью гидратации (до 10 *мин*) с одновременным снижением температуры гашения. Это объясняется повышенной степенью перекристаллизации CaO в течение 42 *ч* и высоким содержанием белита и алюмоферрита кальция, достигающего 14—22,4%.

С повышением температуры обжига увеличивается продолжительность гидратации, соответственно увеличивается и степень перекристаллизации CaO (рис. 2).

Исследование фазового состава ячеистого бетона проводилось на образцах объемного веса 700 *кг/м*^{3}, изготовленных из полупромышленной пробы извести и молотого песка в соотношении 30 : 70 в процентах по весу.

Петрографические исследования образцов показали, что они имеют равномерную ячеистую структуру с правильными, в большинстве изолированными порами. Размер пор (ячеек) колеблется от 0,2 до 2 *мм* с преобладанием средних размеров от 0,4 до 0,7 *мм*. Толщина перегородок между порами не превышает 0,1 *мм*. Дефектов структуры в виде трещин, каверн, вздутий не обнаружено. Цементирующее вещество на гидравлической извести имеет многофазовый состав с преобладанием гелевидной субмикрокристаллической массы из низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH(B). Светопреломление геля колеблется в широких пределах: для образцов пробы № 3 от 1,500 до 1,530, образцов пробы № 4 от 1,540 до 1,545, что свидетельствует о повышении основности для пробы № 4. Термограммы указывают на преобладание гидросиликатов типа CSH(B). Кроме гидросиликатов типа CSH(B) в цементирующем веществе обнаружены мелкие анизотропные кристаллы, относящиеся к гидросиликату типа $C_2SH(A)$ [3]. Большая интенсивность эффекта дегидратации в интервале 487—492° С свидетельствует о повышенном содержании $C_2SH(A)$ в образцах пробы № 4. Количество непрореагировавшего кварца и кальцита примерно равно; несвязанный гидрат CaO отсутствует. Негидратированные белит и алюмоферрит кальция не обнаружены.

ВЫВОДЫ

1. Увеличение содержания в исходных известняках железистых гидрослюд и кварца сопровождается снижением скорости гашения извести, обожженной в интервале температур 800—1350° С.

2. Максимальная температура гашения зависит в основном от полноты диссоциации кальцита, степени содержания окиси кальция и резко снижается с уменьшением содержания CaO до 40—50%.

3. Максимальная температура обжига известняков исследуемого месторождения колеблется в пределах от 1000 до 1200° С при продолжительности выдержки 5 *ч*. Снижение температуры обжига до 950—1150° С вызывает увеличение выдержки до 15 *ч*.

4. В реакциях взаимодействия с кварцем участвуют все активные компоненты — окись кальция, гидрат CaO и алюмоферриты кальция.

5. Гидравлическая известь исследуемого состава может применяться как вяжущее вещество в производстве ячеистых бетонов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Ботвинников. География нерудных полезных ископаемых Западной Сибири и пути их использования. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1960.
2. Л. М. Блюмен и др. Получение известково-белитового вяжущего. Строительн. матер., 1965, № 8.
3. Ю. М. Бутт, А. Н. Рашкович. Твердение вяжущих при повышенных температурах, М., Гос. изд-во лит. по архитект. и строительн. матер., 1961.

Ю. М. БУТТ, Б. Н. БОГОМОЛОВ, Л. И. ДВОРКИН
(СибНИИЦемент, г. Красноярск)

ВЫСОКОПРОЧНЫЙ МАГНЕЗИАЛЬНО-ДОЛОМИТОВЫЙ ЦЕМЕНТ

Доломитовые породы — широко распространенное и используемое минеральное сырье, но в общем балансе потребления доломитов в СССР на долю вяжущих приходится всего 6% при разнообразных возможностях расширения их применения в производстве вяжущих материалов.

Известна эффективность карбонатного портланд-цемента, цементного раствора с повышенной щелочестойкостью, расширяющихся цементов, ангидритовых и шлаковых вяжущих, где сырой или обожженный доломит может служить добавкой, улучшающей эти материалы или придающей им специальные свойства.

Доломит является основным сырьем и для получения большой группы местных вяжущих материалов типа извести и роман-цементов.

В настоящей работе рассматриваются некоторые вопросы технологии получения высокопрочного магнезиально-доломитового цемента (МДЦ).

Магнезиальный цемент или цемент Сореля известен уже около ста лет. Он достаточно изучен и имеет определенную область применения в строительстве, главным образом в материалах с древесными заполнителями. Однако большой спрос на магнезиальное сырье металлургии, особенно в последние десятилетия, ограничил производство каустического магнезита. В настоящее время этот продукт получается только как отход в виде недожога при производстве металлургического магнезита.

Значительно более широкие возможности имеются для организации производства магнезиального вяжущего на базе повсеместно распространенных доломитов.

Магнезиально-доломитовый цемент МДЦ (устаревшее название — каустический доломит), как второй представитель группы магнезиальных цементов, был предложен только в тридцатые годы и рассмотрен как самостоятельное вяжущее в очень немногих работах [1, 2]. Выпускался он с 1932 г. на Изварском известковом заводе, однако по ряду причин, в том числе и из-за относительно низкого качества, производство этого вяжущего в послевоенные годы было прекращено.

В последние годы в литературе появились данные, позволяющие пересмотреть ранее существовавшее мнение о магнезиально-доломитовом цементе как о низкопрочном аналоге каустического магнезита [3, 4]. Так, в 1960 г. на заводе гидравлической извести «Матуйзай» обжигом в шахтной печи на основе Паровейского доломита было получено магнезиальное вяжущее, удовлетворяющее требованиям стандарта на порошок каустический из магнезита. Высокие результаты были также получены нами при исследованиях доломитов одного из месторождений Восточной Сибири.

На основе сибирских доломитов разработана технология высокопрочного МДЦ и строительных материалов на его основе [5] и в настоящее время ведутся опытные промышленные работы по организации производства магнезиально-доломитового цемента.

Данные различных авторов, исследовавших свойства МДЦ как продукта селективной диссоциации доломита, противоречивы вследствие различия исходного сырья и технологии получения вяжущего.

Таблица 1

Химический состав исследованных продуктов (в %)

№ доломита	Доломиты				Продукты обжига		
	п. п. п.	MgO	CaO	SiO_2	R_2O_3	$MgO_{св}$	$CaO_{св}$
1	45,55	20,34	32,36	0,80	0,75	25,67	2,48
2	46,04	19,95	29,12	2,03	1,90	25,10	2,20
3	44,10	19,76	29,10	5,31	1,45	24,89	1,95

Активность МДЦ является функцией химико-минералогического состава продукта обжига. С увеличением содержания активной фазы МДЦ — окиси магния — активность вяжущего увеличивается. Влияние повышенного количества свободной CaO резко отрицательное и при возрастании содержания $CaO_{своб}$ в МДЦ от 5 до 20% прочность цементного камня практически падает до нуля. Таким образом, оптимальной является наибольшая диссоциация магнезиального компонента — доломита и наименьшая — кальциевого. Однако только количественные отношения свободных MgO и CaO не могут быть критерием активности вяжущего. Активность МДЦ пропорциональна не содержанию свободной MgO, а ее гидратационной активности, определяемой качеством сырья, режимами обжига и охлаждения.

Нами исследована степень гидратации MgO для трех разностей, обожженных при 700° С доломитов, химический состав которых приведен в табл. 1. Параллельно определялась активность вяжущего по механической прочности образцов цементного камня (затворение $MgCl_2$ с $d = 1{,}2$).

Процесс рекристаллизации MgO, как известно, заметно ускоряется с повышением температуры и длительности обжига. На рис. 1 приводится падение активности МДЦ с увеличением времени обжига. Быстрый обжиг доломита и связанный с этим перевод всей MgO в активную форму лежат в основе предложенной авторами новой технологии получения МДЦ.

Высокопрочный МДЦ практически не уступает по качеству каустическому магнезиту при содержании MgO, в три раза меньшем. Объяснение этому может быть найдено при рассмотрении участия в процессах твердения МДЦ двух основных фаз свободной MgO и карбоната кальция.

Теоретическая концепция твердения МДЦ может быть сформулирована с позиций теории микробетона проф. В. Н. Юнга [6], и магнезиально-доломитовый цемент следует рассматривать как естественную композицию магнезиального цемента с карбонатным микронаполнителем.

Продукт селективной диссоциации доломита — МДЦ представляет собою дисперсную систему, в которой активная MgO, обладающая высоким энергетическим потенциалом, равномерно распределена в среде микронаполнителя $CaCO_3$. Гидратационная активность окиси магния определяется капиллярным проникновением влаги в микропоры MgO. На основании электронномикроскопических наблюдений можно утверждать, что частицы окиси магния, полученной при диссоциации магнезиального компонента — доломита, представляют собой комплексы кристаллов MgO, разделенных микропорами. Расчет пористости частиц MgO, полученной при селективной диссоциации доломита, показывает, что пос-

ледняя равна примерно 9%. Указанные предпосылки определяют полную гидратацию MgO, особенно для высокопрочного МДЦ.

Гидратация зерен MgO сопровождается их диспергированием и значительным гелеобразованием. Упрочнение образовавшейся коагуляционной структуры происходит по мере кристаллизации гидратных образований окиси магния (гидрата окиси магния и гидрооксихлоридов или гидрооксисульфатов).

Гель, образовавшийся при гидратации, обволакивает частицы равномерно распределенного микронаполнителя. Карбонатный микронаполнитель в свою очередь влияет на формирование кристаллизационной структуры

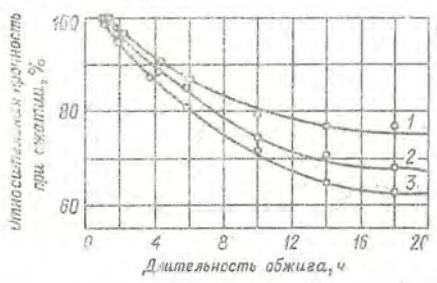


Рис. 1. Влияние продолжительности обжига на активность МДЦ:
1 — температура обжига 800° С, *2* — 750° С, *3* — 700° С.

Рис. 2. Изменение прочности цементного камня МДЦ в зависимости от содержания тонкомолотого карбонатного заполнителя.

междуфазных «клеевых» пленок. Характер взаимодействия продуктов гидратации MgO и микронаполнителя может проявляться не только в физико-химическом, но и химическом взаимодействии.

Таким образом, тонкодисперсный кальцитный микронаполнитель в магнезиально-доломитовом цементе не инертен, как принято считать, а контактно взаимодействует с продуктами гидратации MgO и активно участвует в создании механически прочного конгломерата.

Для построения эффективной структуры микробетона необходимо, чтобы соотношение между микронаполнителем и вяжущим не превышало некоторой величины. В МДЦ отношение микронаполнителя к активному компоненту равно примерно 3 : 1. Характерным отличительным признаком МДЦ является тот факт, что искусственное введение в него микронаполнителя приводит сразу к заметному падению прочности (рис. 2). Это свойство косвенно подтверждает, что в МДЦ имеется «естественный микронаполнитель», причем количество его, по-видимому, стоит на уровне верхнего возможного предела.

Такая высокая степень естественного разбавления МДЦ без заметного снижения прочностных показателей стала возможной именно благодаря уникальному комплексу благоприятных «внутренних» факторов:

1) способности к полной гидратации низкообожженной, пористой окиси магния, образовавшейся при селективной диссоциации доломита;

2) гелеобразного характера продуктов гидратации MgO и возможности кристаллизации их в тонких поверхностных пленках;

3) высокой дисперсности, совершенно равномерного распределения, положительных механических и физико-химических свойств карбонатного микронаполнителя;

4) оптимального количественного соотношения гидратирующегося и негидратирующегося компонентов.

Цементам с микронаполнителями присуща высокая скорость твердения особенно в первые сроки. Это свойство в сильной степени характеризует и высокопрочный магнезиально-доломитовый цемент. Уже в односуточном возрасте образцы цементного камня набирают до 50% своей 28-суточной прочности. К 7 суткам твердения цементный камень достигает 80—90% от прочности 28-суточного возраста. В последующие сроки скорость упрочнения камня резко снижается.

Структуру цементного камня МДЦ характеризует еще одно специфическое свойство — высокое отношение $R_{изг}/R_{сж}$, достигающее 0,2—0,3. Прочность цементного камня МДЦ может быть кинетически представлена уравнением И. П. Выродова.

$$P = \frac{1}{2} \sum_j N_j \sum_i f_{ik}^{(j)} n_{ik}^{(j)}, \qquad (1)$$

где P — прочность цементного камня;

N_j — число контактов типа j, приходящихся на единичную поверхность;

f_{ik} — силы связи между i-ым и k-ым ионом двух различных частиц;

n_{ik} — плотность свободных валентных связей на поверхности зерен, определяемая структурой вещества.

Можно предположить, что при разрушении цементного камня затвердевшего МДЦ каждой частице гидратированной MgO необходимо преодолеть контактные силы сцепления с тремя частицами $CaCO_3$. Если из соображений плотнейшей упаковки считать, что на элементарную площадку приходится $m = 3/2d^2$ частиц (аппроксимируя частицы как равновеликие сферы), то

$$P = \frac{9}{4d^2} \Sigma f_{ik} n_{ik}. \qquad (2)$$

Прилагая уравнение (2) к МДЦ как цементу с микронаполнителем, можно видеть, что прочность цементного камня пропорциональна дисперсности ($1/d$) микронаполнителя и величине сил связей (f_{ik}) между гидратированными и негидратированными зернами.

ВЫВОДЫ

1. Магнезиально-доломитовый цемент представляет собой вяжущее с естественным микронаполнителем. В основе процессов твердения МДЦ лежат процессы контактного взаимодействия продуктов гидратации MgO и карбонатного микронаполнителя — $CaCO_3$.

2. На основе достаточно чистых доломитов может быть получено высокопрочное быстротвердеющее воздушное вяжущее путем быстрого обжига и достижения максимальной степени диссоциации магнезиальной составляющей доломита при минимальной — кальциевой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Бубнов. Стройматериалы на базе каустического доломита. М., Госстройиздат, 1933.
2. Л. Г. Берг, С. Л. Ганелина. Каустический доломит. Казань, Таткнигоиздат, 1957.
3. И. З. Вальдштейнас, А. И. Ласис. В сб. «Комплексное использование доломита в промышленности строительных материалов». Вильнюс, ЦБТИ, 1961.
4. М. Калныньш. Полуобожженный доломит для строительства и удобрения почвы. Рига, ЦБТИ, 1962.
5. Б. Н., Богомолов, Л. И. Дворкин. Строительные материалы, № 3, М., 1965.
6. В. Н. Юнг. Микробетон.— В сб.: «Пуццолановые цементы», Л., 1936.

А. Т. ЛОГВИНЕНКО, М. А. САВИНКИНА
(ИФХИМС СО АН СССР, г. Новосибирск)

СВОЙСТВА ЗАСОЛЕННЫХ ГИПСОВ И ПОВЫШЕНИЕ ВОДОУСТОЙЧИВОСТИ ПОЛУЧАЕМОГО ВЯЖУЩЕГО МАТЕРИАЛА

Рыхлые гипсовые породы Кулундинской степи наряду с примесями, часто встречающимися в гипсах (карбонаты кальция и магния, кремнезем, глинистые минералы), содержат еще и водорастворимые соли.

Влияние карбонатных, глинистых и некоторых других примесей на свойства гипса и качество получаемого вяжущего материала изучено достаточно обстоятельно [1—11]. Сведения же о влиянии растворимых солей на минералогический состав продуктов термической обработки гипса и свойства гипсовых вяжущих материалов в литературе крайне ограничены. Имеются указания об отрицательном влиянии растворимых солей, в частности хлористого натрия, на свойства строительного гипса [12—14]. Поэтому использование засоленного гипсового сырья в промышленности возможно только при условии исключения вредного влияния растворимых солей в процессе эксплуатации зданий и сооружений. Этот вопрос может быть решен или отмывкой растворимых солей из гипсового сырья, что значительно удорожит производство, или введением в гипс веществ, взаимодействующих с растворимыми солями и связывающих их.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования использованы синтетический двуводный сернокислый кальций [15], гипс Барганского месторождения Кулундинской степи в природном состоянии и промытый дистиллированной водой для удаления растворимых солей гипс Джиринского месторождения Кулундинской степи, гипсовый шпат Дубиновского месторождения, в который с водой затворения был введен хлористый натрий в количестве до 2 вес. % (табл. 1).

Таблица 1

Расчетный минералогический состав исходных материалов (в %)

Проба	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	SiO_2+глинистые	Прочие
Гипс Барганский природный*	86,60	7,00	3,10	2,01	1,29
Гипс Барганский промытый	86,50	8,35	2,10	2,49	0,55
Гипс Джиринский**	83,20	9,45	2,68	3,50	1,15
Гипс Дубиновский	99,59	0,36	—	—	0,02

Примечание. В водной вытяжке определены:* NaCl в количестве 1,19%; $MgCl_2$ в количестве 0,1%. ** NaCl в количестве 0,99%; Na_2SO_4 в количестве 0,85%.

Все пробы подвергались термической обработке либо в сушильном шкафу, либо в силитовой печи при заданной температуре в течение двух часов.

Для определения минералогического состава продуктов обжига и гидратационного твердения использован рентгенофазовый и кристаллооптический анализ. Способность продуктов термической обработки к взаимодействию с водой изучалась путем определения связанной воды и методом дифференциального термического анализа гидратированного материала. Физико-механические испытания проведены по обычной методике испытания вяжущих материалов в малых образцах [16]. В качестве затворителя использована дистиллированная вода.

Влияние NaCl на структуру затвердевшего материала изучено с помощью электронного микроскопа (методом реплик).

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ НА МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ОБЖИГА

Синтетический двуводный сернокислый кальций и гипс Баганского месторождения (природный и освобожденный от хлоридов Na и Mg) [17] обжигались при температурах 150, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 и 1100° С. Изменение минералогического состава продуктов обжига графически изображено на рис. 1.

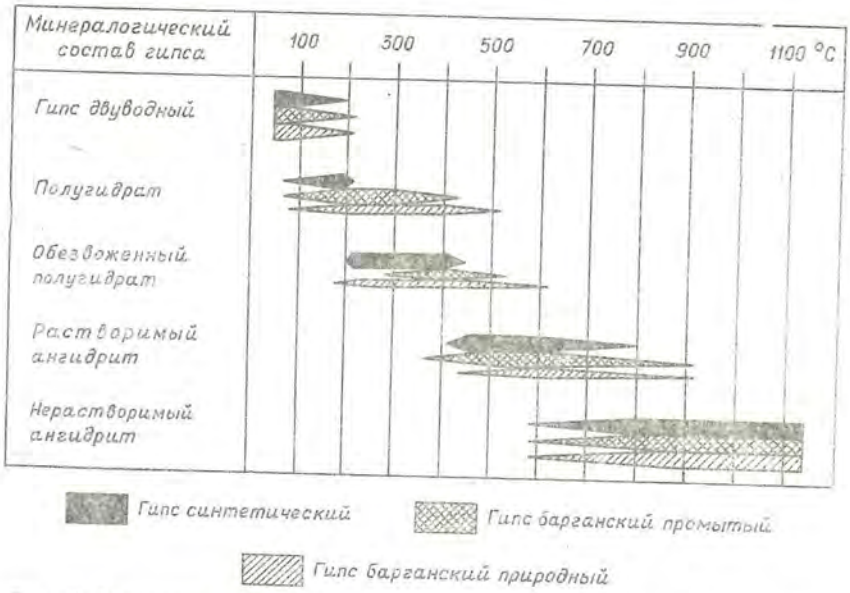


Рис. 1. Изменение минералогического состава продуктов обжига гипса.

При нагревании синтетического гипса переход полугидрата в обезвоженный полугидрат и последнего в растворимый ангидрит происходит в коротком температурном интервале. Переход дигидрата в полугидрат происходит в пределах 100—200° С, растворимого ангидрита в нерастворимый — в пределах 600—800° С.

В природном гипсе, освобожденном от растворимых солей, температурные области существования полугидрата, обезвоженного полугидрата и растворимого ангидрита смещаются в сторону высоких температур

на 50—200° С. При температурах 300—500° в продукте обжига одновременно присутствуют полугидрат, обезвоженный полугидрат и растворимый ангидрит.

В природном гипсе, содержащем растворимые соли, температурная область существования полугидрата и обезвоженного полугидрата еще больше сдвигается в сторону высоких температур. В пределах 200—500° С в продукте обжига одновременно присутствуют полугидрат и обезвоженный полугидрат.

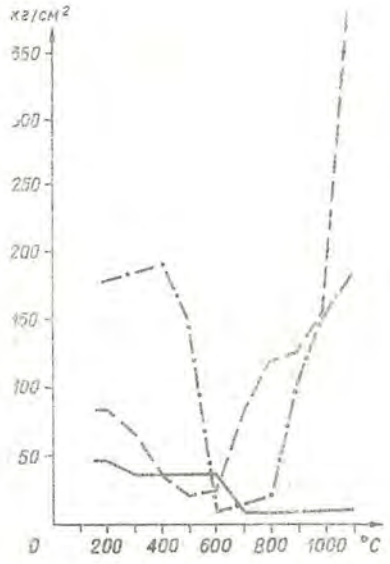


Рис. 2. Механическая прочность гидратированного материала в зависимости от температуры обжига гипса:

———— гипс синтетический; —·—·— гипс барганский промытый; — — — гипс барганский природный.

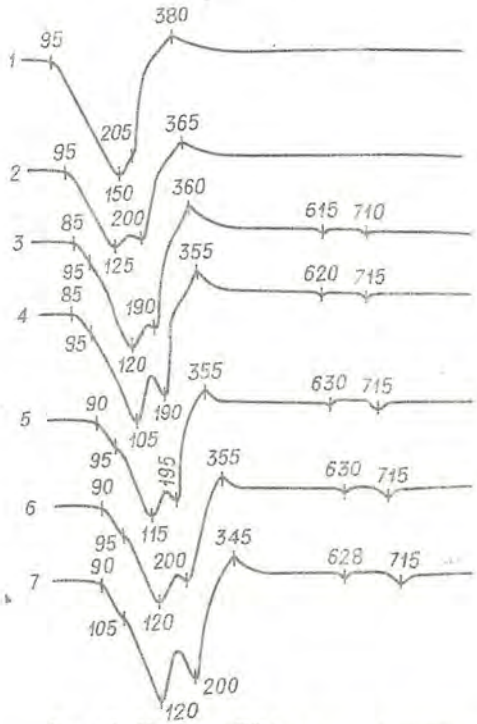


Рис. 3. Кривые ДТА гидратированного материала, содержащего NaCl:

1 — без добавки; *2—7* — с добавкой в количестве 0,2; 0,5; 0,7; 1,0; 1,5 и 2,0% соответственно.

Растворимые соли (рис. 2) оказали положительное влияние на механическую прочность продуктов высокотемпературного обжига, активизируя процесс взаимодействия с водой нерастворимого ангидрита [1].

Способность полугидрата, обезвоженного полугидрата и растворимого ангидрита к гидратации в присутствии хлоридов натрия и магния не ухудшилась. Однако механическая прочность затвердевшего материала резко снизилась.

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ НА СВОЙСТВА β-ПОЛУВОДНОГО ГИПСА

В β-полугидрат, полученный обжигом гипсового шпата Дубинковского месторождения, с водой затворения вводился реактивный хлористый натрий в количестве 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 вес. % от веса гипса [18].

Рентгенофазовым (табл. 2) и дифференциальным термическим (рис. 3) анализами затвердевшего материала установлено, что при вза-

Таблица 2

Фазовый состав продуктов гидратации гипса, содержащего хлористый натрий

Данные исследования				Литературные данные					
Гипс		Гипс+2% NaCl		NaCl		$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$		$CaCl_2 \cdot 4H_2O$	
dA	I	dA	I	dA	I	dA	I	dA	I
3,05	100	3,05	100	—	—	3,10	50	3,02	13
2,782	15	2,806	27	2,821	100	2,80	27	2,81	42
2,666	38	2,672	40	—	—	—	—	2,67	100
1,984	5	1,975	12	—	—	1,97	7	1,97	50

имодействии с водой β-полугидрата — одной из наиболее реакционноспособных форм сульфата кальция — в присутствии небольших количеств хлористого натрия наряду с обычным процессом образования дигидрата создаются условия для протекания реакции по уравнению:

$$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 2NaCl \rightleftarrows Na_2SO_4 + CaCl_2 + 0{,}5H_2O.$$

В затвердевшем материале наряду с двуводным гипсом присутствуют небольшие количества хлористого натрия, сернокислого натрия и хлористого кальция. На кривых ДТА (рис. 3) эффект при 95—105° — частичная дегидратация $CaCl_24H_2O$, сдвоенный эффект при 105—120° и 190—200° — полная дегидратация $CaCl_24H_2O$, кипение, дегидратация и полиморфное превращение $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; дегидратация $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Эффект при 620—630° С — плавление эвтектики $Na_2SO_4 + NaCl$, при 715° — плавление тройной эвтектики $(Na_2SO_4 + NaCl) + CaSO_4$ и хлористого кальция.

С увеличением содержания хлористого натрия значительно снижается механическая прочность и увеличивается гигроскопичность затвердевшего материала.

Установлено [19], что наличие гигроскопической влаги в количестве более 2% снижает прочность гипсовых образцов на 40%. Дальнейшее увеличение гигроскопической влаги практически не изменяет механическую прочность образцов. В нашем случае прочность воздушно-сухих образцов с добавкой более 0,5% NaCl снизилась в несколько раз. Такое резкое снижение механической прочности объясняется тем, что при повышенной гигроскопичности в порах затвердевшего материала конденсируется влага из воздуха и образуется раствор солей, в состав которого наряду с $CaCl_2$, Na_2SO_4 и NaCl входит и $CaSO_4$, т. к. растворимость гипса в растворе перечисленных выше солей возрастает в несколько раз [1, 20]. Растворение кристаллов вторичного дигидрата в материале, где закончились процессы структурообразования, приводит к нарушению контактов срастания кристаллических новообразований, чем ослабляется механическая прочность кристаллизационной структуры. Изменение структуры затвердевшего материала наглядно иллюстрируют фотографии с угольных реплик, сделанные в электронном микроскопе (рис. 4).

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ВОДОУСТОЙЧИВОСТИ ГИПСА

В настоящее время для опреснения минерализованных вод успешно применяют ионообменные смолы [21]. Для связывания растворимых солей, содержащихся в гипсовых породах, была использована катионито-

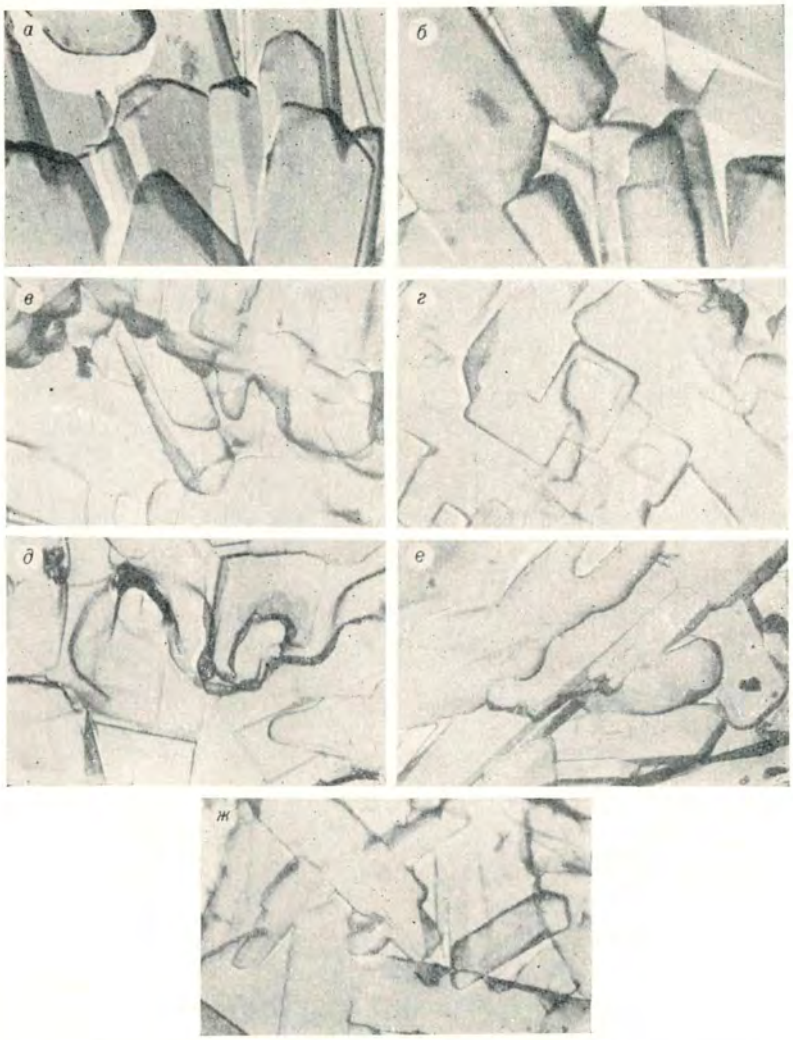


Рис. 4. Микроструктура гидратированного материала в электронном микроскопе. Травление дистиллированной водой. Ув. × 5 × 5000:

а — чистый гипс. Травление 10 *мин*; *б* — гипс + 0,2% NaCl. Травление 2,5 *мин*; *в* — гипс + 0,5% NaCl. Травление 2,5 *мин*; *г* — гипс + 0,7% NaCl. Травление 2,0 *мин*; *д* — гипс + 1,0% NaCl. Травление 2,0 *мин*; *е* — гипс + 1,5% NaCl. Травление 1,5 *мин*; *ж* — гипс + 2,0% NaCl. Травление 1,5 *мин*.

вая смола КУ-2 и анионитовая высокоосновная АВ-17 (рис. 5, кривые *г* и *д*). Изучение свойств и водоустойчивости гипса в присутствии ионитов проведено на синтетическом двуводном сернокислом кальции, содержащем 2% NaCl, и гипсовых породах Барганского и Джиринского месторождений (см. табл. 1). Кривые ДТА использованных материалов приведены на рис. 5. На кривых *а*, *б*, *в* сдвоенный эндотермический эффект при температурах 130—135° С (первый пик) и 190—200° С (второй пик) — дегидратация двуводного сернокислого кальция. Экзотермический эффект при 360—430° С — перестройка кристаллической решетки полугидрата и образование кристаллической решетки ангидрита. Эндотермический эффект при 610—660° С — диссоциация примеси карбоната магния, при 700° С — плавление хлористого натрия, при 810—838° С — диссоциация карбоната кальция.

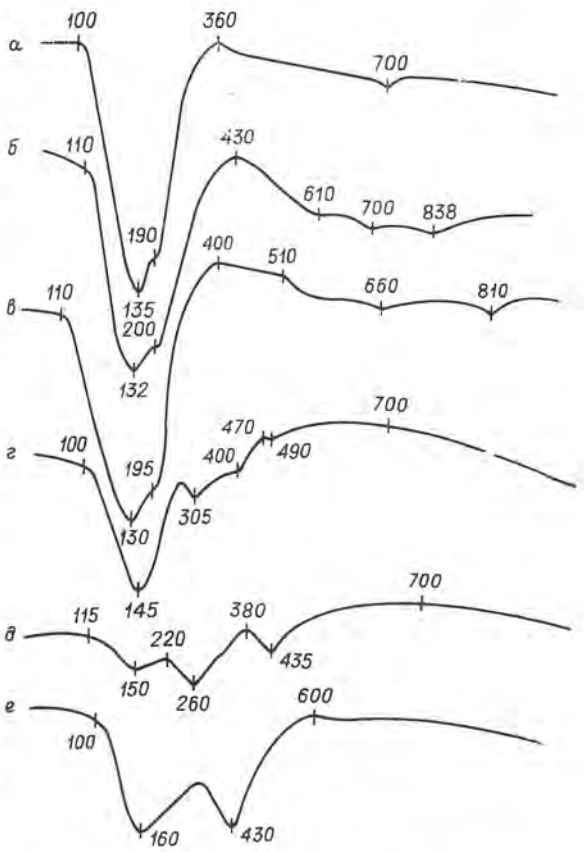


Рис. 5. Кривые ДТА исходных материалов:

а — гипс синтетический + 2% NaCl; *б* — гипсовая порода Барганского месторождения; *в* — гипсовая порода Джиринского месторождения; *г* — катионитовая смола КУ-2; *д* — анионитовая высокоосновная смола АВ-17; *е* — смесь ионообменных смол 1 : 1 по эквиваленту ионной емкости.

В полугидрат сульфата кальция, полученный из этих проб гипса, в виде тонкого порошка* (остаток на сите № 0085 составляет 15—20%) вводились иониты в количестве 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 вес.% от веса гипса. Соотношение катионита к аниониту 1 : 1 по эквиваленту ионной емкости.

На рис. 6 приведены кривые ДТА материала, гидратированного в течение семи суток. Иониты не ухудшили процесс взаимодействия полугидрата с водой. На всех кривых присутствует большой эндотермический эффект дегидратации вторичного дигидрата. Эндотермические эффекты растворимых солей на кривых ДТА природных гипсов не отмечаются уже при добавке ионитов в количестве 0,1%. У синтетического гипса, содержащего хлористый натрий, величина эффекта плавления NaCl постепенно уменьшается и практически исчезает при содержании ионита 1,0%.

На рис. 7 приведены микрофотографии в оптическом микроскопе продуктов гидратации гипса без добавок и с добавками хлористого натрия и ионитов. Прозрачные препараты приготовлены по методике

* В практике целесообразно использовать мелкие фракции ионитов, которые являются отходом производства.

В. Н. Юнга [22]. Синтетический гипс без добавок кристаллизуется в виде очень тонких вытянутых кристаллов и агрегатов из этих кристаллов. Отношение длины кристаллов (l) к ширине (h) достигает 30. Иониты, введенные в гипс, не содержащий NaCl, ускоряют процесс кристаллизации вторичного дигидрата. Образуются мелкие кристаллы с соотношением $l/h \leqslant 10$, которые переплетаются между собой, создавая структуру «войлока». Гипс, содержащий хлористый натрий, кристаллизуется в виде двойников и отдельных кристаллов с явно выраженной дефектностью структуры: трещиноватость и расщепление концов кристаллов. При введении ионитов в количестве 0,1% вторичный дигидрат

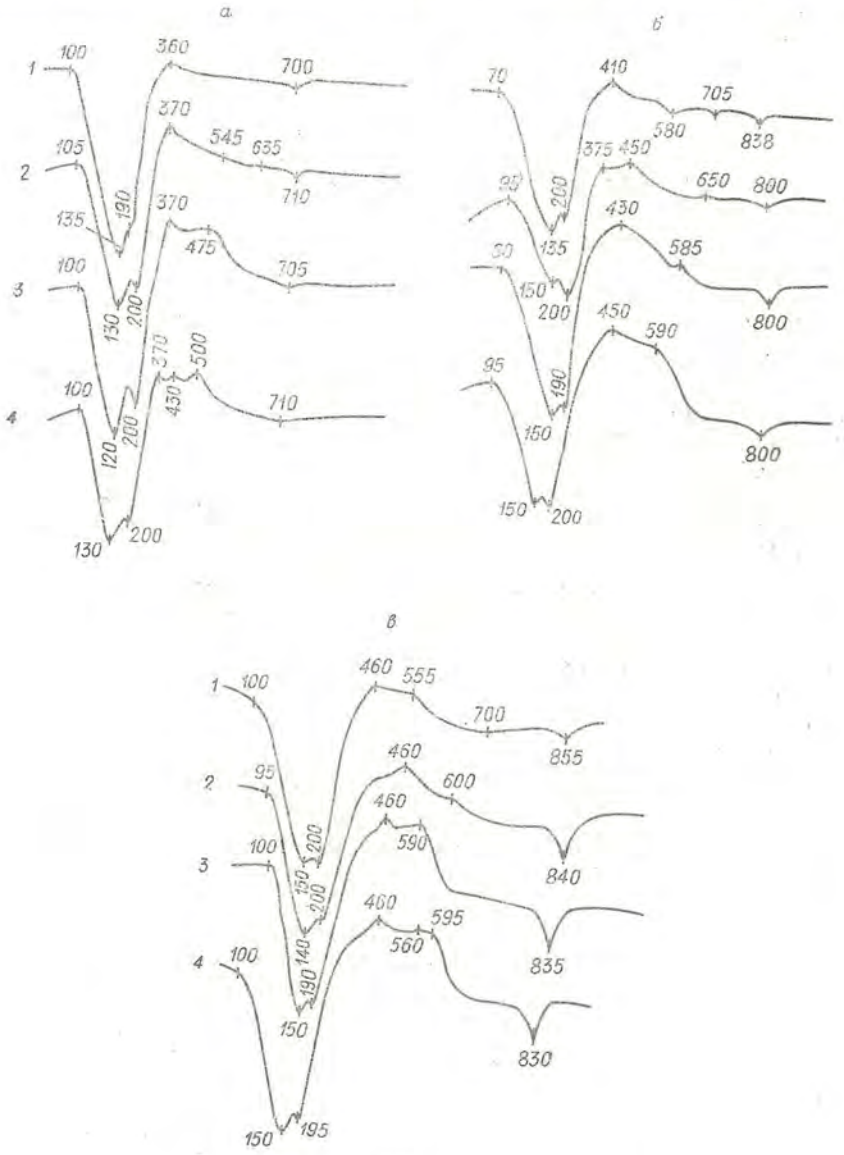


Рис. 6. Кривые ДТА гидратированного материала:

а — гипс синтетический с добавкой 2% NaCl; *б* — гипс Барганского месторождения; *в* — гипс Джиринского месторождения.

1 — гипс без добавки ионитов; *2—4* — гипс с добавкой ионитов 0,1%; 1,0%

Заказ № 123

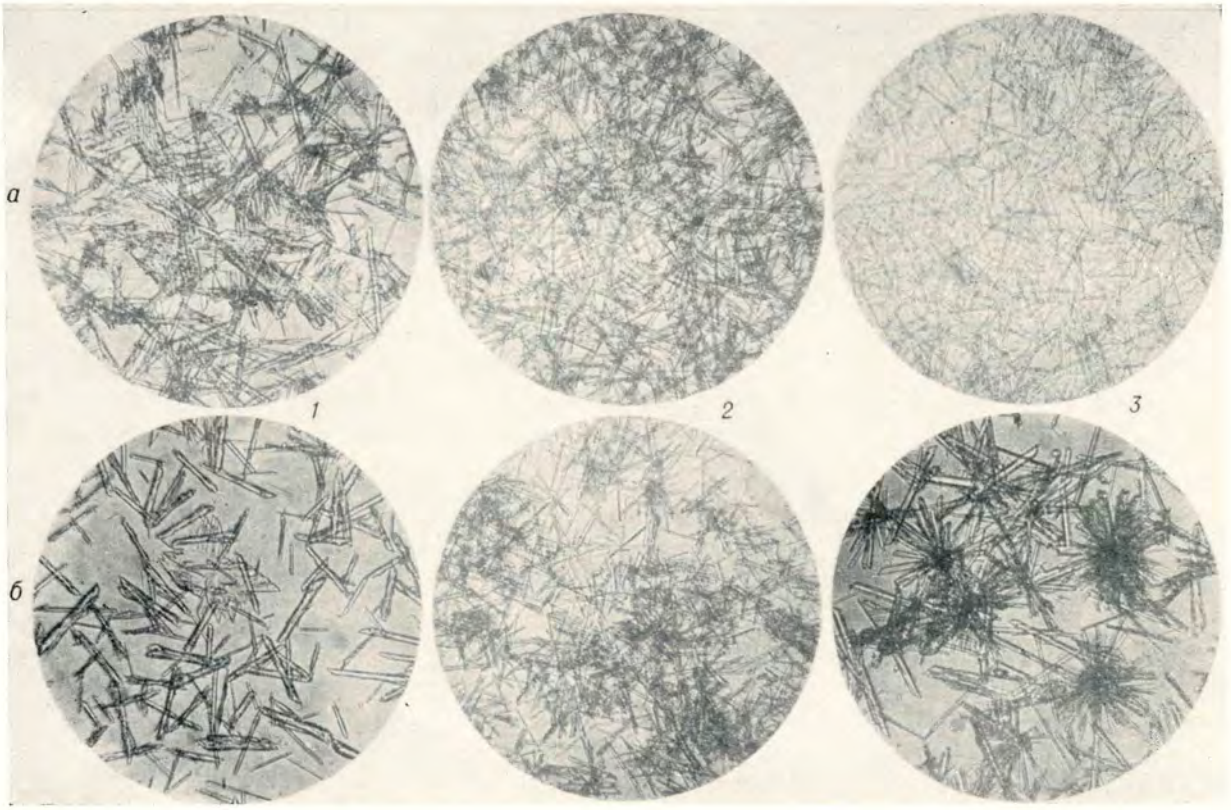


Рис. 7. Характер кристаллизации синтетического гипса. Ув. × 300:

а — гипс без добавки NaCl; *б* — гипс с добавкой 2% NaCl;
1 — гипс без добавки ионитов; *2—3* — гипс с добавкой 0,1 и 0,5% ионитов.

Таблица 3

Физико-механические свойства продуктов гидратации гипса

Добавка смолы, %	Водогипсовое отношение, %	Сроки схватывания, *час — мин*		Предел прочности при сжатии (*кг/см²*) образцов, хранившихся семь суток			Водоустойчивость, %	Коэффициент размокания	Внешний вид образцов, хранившихся	
		начало	конец	на воздухе	в воде	в воде и высуш. при 45°			на воздухе	в воде
				Гипс синтетический + 2% NaCl						
0,0	62,0	0—01	0—02	47,9	20,8	30,8	43,4	0,64	Заметный налет солн	Углы и грани размыты и сглажены
0,1	42,0	0—05	0—10	63,9	40,3	79,6	63,2	1,25	Образец плотный, высолов нет	Образец практически не отличается от образца, хранившегося на воздухе
0,5	42,0	0—05	0—10	40,0	39,6	79,6	99,1	1,99	По внешнему виду образцы напоминают пластмассовые, высолов нет	
1,0	43,0	0—04	0—07	40,0	35,6	74,9	89,0	1,87		
				Гипс баргинский						
0,0	37,0	0—47	1—00	106,2	62,6	36,7	58,8	0,81	На образцах есть высолы	Углы и ребра немного размыты
0,1	36,0	0—48	0—58	104,8	84,6	143,0	80,9	1,36	Образцы очень плотные, поверхность без видимых пор, похожи на пластмассу, высолов нет	Образцы практически не отличаются от образцов, хранившихся на воздухе
0,5	33,0	0—47	0—57	114,8	68,8	147,7	60,0	1,31		
1,0	38,0	0—25	0—48	123,6	78,2	136,7	63,6	1,10		
				Гипс джиринский						
0,0	38,0	0—38	1—25	117,5	55,9	72,0	47,5	0,61	Образец покрыт тонким слоем солей	Углы и ребра немного размыты
0,1	40,0	0—45	1—00	114,1	65,9	99,9	57,0	0,88	Образцы плотные, поверхность без видимых пор, внешне похожи на пластмассу, высолов нет	Чуть размытые грани и углы
0,5	42,0	0—40	0—45	109,1	61,2	110,9	55,9	1,03		Образец не отличается от образцов, хранившихся на воздухе
1,0	46,0	0—35	0—45	100,6	52,1	91,7	52,0	0,91		Незначительно сгладились ребра образцов

образует четкие мелкие кристаллы с соотношением $l / h \leqslant 10$. Заметны центры кристаллизации. Увеличение содержания ионитов до 0,5% приводит к образованию крупных радиально-лучистых агрегатов вторичного дигидрата.

Для изучения влияния ионитов на свойства полуводного гипса и водоустойчивость гидратированного материала проведены физико-механические испытания, определены водоустойчивость и коэффициент размокания. Результаты испытания и описание внешнего вида образцов приведены в табл. 3.

Водоустойчивость синтетического гипса, содержащего NaCl, низкая. Образцы, хранившиеся на воздухе, покрыты равномерным налетом соли. Механическая прочность образцов водного хранения составляет 43,4% от прочности образцов воздушного хранения. Коэффициент размокания 0,64, т. е. образец водного хранения после высушивания набирает только 64% от прочности образца воздушного хранения.

Введение небольших количеств ионитов (0,1—1,0%) на 33% снижает водопотребность, а следовательно, и пористость синтетического гипса. Сроки схватывания замедляются приблизительно в пять раз. Водоустойчивость гипса, содержащего иониты, резко возрастает, а при добавке 0,5% прочность образцов водного хранения мало отличается от прочности образцов воздушного хранения, т. е. материал водостоек. Механическая прочность образцов, хранившихся семь суток в воде и затем высушенных при 45° С, превышает прочность образцов воздушного хранения на 25—80%. Оптимальным количеством добавки ионитов для синтетического гипса следует принять 0,1—0,5%. Водопотребность природных гипсов с введением в них ионитов постепенно повышается, сроки схватывания сокращаются.

Механическая прочность образцов из барганского гипса составляет 106 *кг/см*^{2}, водоустойчивость немногим более 50%, коэффициент размокания менее единицы, т. е. гидратированный материал не водостоек. Введение в гипс ионитов повышает механическую прочность образцов воздушного хранения, повышает водоустойчивость гидратированного материала. Коэффициент размокания близок к единице или несколько выше, т. е. прочность образцов после высушивания достигает прочности образцов воздушного хранения и даже превышает ее. Для барганского гипса оптимальной добавкой ионитов следует считать 0,1%.

Механическая прочность образцов из джиринского гипса достигает 117,5 *кг/см*^{2}, водоустойчивость менее 50%, коэффициент размокания менее единицы. Введение в гипс ионитов вызывает снижение механической прочности, что объясняется увеличением водопотребности, а следовательно, и повышенной пористостью затвердевшего материала.

По этой же причине водоустойчивость образцов немногим превышает водоустойчивость гипса без добавки ионитов, так как с увеличением водогипсового отношения в основном увеличивается количество пор с $D \geqslant 1$ *мк*, которые доступны для непосредственной фильтрации воды [23]. Коэффициент размокания повышается и становится близким или равным единице (добавка ионитов 0,5%). Эту добавку следует считать оптимальной для джиринского гипса.

Поверхность образцов гипса, содержащего иониты, гладкая, плотная, высолы не обнаружены даже у материала, на кривых ДТА которого присутствует эффект плавления растворимых солей.

При затворении гипсового порошка водой роль небольших количеств ионитов заключается не столько в ионообменных реакциях, сколько в процессах сорбции ионов растворимых солей, создания дополнительных центров кристаллизации. В присутствии ионообменных смол образуется

более прочная и плотная кристаллизационная структура вторичного дигидрата, начало кристаллизации которого происходит вокруг частиц ионитов (на его поверхности сорбированы ионы растворимых солей) в виде радиально-лучистых агрегатов. Таким образом, ионы водорастворимых солей оказываются изолированными от воздействия атмосферной влаги. Образование агрессивных соляных растворов, разрушающих гипсовый камень, исключается, высолы на поверхности изделий практически не образуются.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Будников. Гипс, его исследование и применение. М. Госстройиздат, 1943.
2. А. Я. Вайвод, Ю. Я. Эйдук, Б. Э. Гофман. Вяжущие вещества из отходов гипсовых карьеров. Изд. АН ЛатвССР, 1953.
3. I. W. Kobb. Chem. Ztr Bl. 1, 1909.
4. W. Kobb. Journ. Soc. Chem. Ind. 29, 1910.
5. I. Marchal. Journ. a Chem. Phys. 23, № 1, 1926.
6. H. Hofmann, W. Mostowitsch. Trans. Amer. Inst. Min. Eng, 39, 1909.
7. В. Н. Юнг. Введение в технологию цемента. М., Госстройиздат, 1938.
8. А. В. Волженский. Эстрих гипс. М., Госстройиздат, 1949.
9. П. П. Будников, А. А. Загребова. Укр. хим. журн., 1958, т. XXIV, вып. 4.
10. А. Т. Логвиненко, М. А. Савинкина, А. А. Головин. Изв. Сиб. отд. АН СССР, серия хим. наук, 1964, № 3, вып. 1.
11. А. Т. Логвиненко, М. А. Савинкина. Изв. Сиб. отд. АН СССР, серия хим. наук, 1964, № 3, вып. 1.
12. М. И. Синявин. Строительная промышленность, 1950, № 6.
13. В. А. Инатьева, Б. В. Костюк. Укр. хим. журн., 1958, XXIV, вып. 5.
14. E. Eipeltaner. Zement-Kalk-Gips. 1958, № 7.
15. Ю. В. Карякин. Чистые химические реактивы. М., Госхимиздат, 1947.
16. Ю. М. Бутт. Практикум по технологии вяжущих веществ. М., Промстройиздат, 1953.
17. А. Т. Логвиненко, М. А. Савинкина, А. А. Головин. Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1962, № 11.
18. А. Т. Логвиненко, М. А. Савинкина, И. А. Оглоблина. Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1964, № 11, вып. 3.
19. I. I. Russel. Zement-Kalk-Gips, 1960, 13, № 8.
20. А. Б. Здановский, Е. И. Ляховская, Р. Э. Шлеймович. Справочник по растворимости соляных систем, т. II, Л., 1954.
21. Ф. Т. Шостак, М. В. Виттих, Н. Я. Любман и др. Деминерализация воды методом электродиализа.— В кн.: «Теория и практика ионного обмена». Тр. респ. совещ. по ионному обмену. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1963.
22. В. Н. Юнг. Основы технологии вяжущих. М., Промстройиздат, 1951.
23. П. П. Ступаченко. Тр. Дальневосточн. политехн. ин-та. Владивосток, т. 63.

Г. И. КНИГИНА, Л. Г. ТИМОФЕЕВА

(Новосибирский инженерно-строительный институт) им. В. В. Куйбышева)

ВЫБОР КОМПОЗИЦИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БЕЗОБЖИГОВОГО СУЛЬФАТНОГО ВЯЖУЩЕГО НА ОСНОВЕ ДВУВОДНОГО ГИПСА

Огромные масштабы жилищного, культурно-бытового, транспортного, энергетического и сельскохозяйственного строительства требуют больших количеств портланд-цемента, являющегося наиболее эффективным вяжущим в ответственных сооружениях. Для менее ответственных сооружений, а также для сельскохозяйственного строительства необходимо расширять ассортимент местных вяжущих веществ.

Заслуживают внимания гипсовые вяжущие материалы, так как сырье для их производства (сульфат кальция) широко распространено в природе. В Сибири наиболее крупными месторождениями гипса обладают Красноярский край и Кулунда.

Детальным изучением свойств и возможностей применения озерного гипса Кулундинской степи занимались сотрудники Института физико-химических основ переработки минерального сырья [1, 2 и др.].

Огромные, практически неисчерпаемые, запасы гипсового сырья ставят задачу наиболее полного использования гипса в строительстве. В связи с этим на кафедре строительных материалов НИСИ им. В. В. Куйбышева ведутся работы по исследованию безобжигового сульфатного вяжущего на основе двуводного гипса (БСВ).

Вяжущее представляет собой композиции, состоящие из двуводного гипса обычного помола (основа вяжущего), портланд-цементного клинкера (активизатор) и горелых пород Кузбасса в качестве гидравлических добавок.

В процессе твердения безобжигового сульфатного вяжущего решающую роль играет концентрация в растворе гидроокиси кальция, так как при соответствующих ее показателях возможно разрушение цементного камня вследствие взаимодействия гипса со структурными составляющими цементного камня (C_4AH_{13}), представляющими собой устойчивую фазу при концентрации CaO выше 1, 08 *г/л* [3].

Для исследования жидкой фазы твердеющего вяжущего с целью определения концентрации CaO использовались препараты с большим количеством воды (соотношение жидкой и твердой фазы составляло 1:20 по весу, причем исследовано 58 составов БСВ.

Композиции вяжущего составлялись следующим образом:

1. Минимальное содержание гипса в смеси принято 50%, максимальное 65%. Увеличивать содержание гипса более 65% нецелесообразно, так как на долю двух других компонентов в этом случае придется незначительная величина, вследствие чего возможно снижение активности вяжущего.

2. Портланд-цементный клинкер является относительно дорогостоящей добавкой, поэтому вводить его в количестве более 20% экономически невыгодно.

3. Уменьшение расхода гипса производилось за счет увеличения расхода горелой породы, как наиболее дешевого достаточно активного компонента.

Сроки твердения вяжущих в суспензиях были приняты 7, 14, 28, 60, 360 суток с тем, чтобы проследить характер изменения концентраций CaO, так как гидросульфоалюминаты кальция способны образоваться в первые 3, 7, 14 суток, а также в более поздние сроки и при пропаривании.

Исследования показали, что на величину концентрации гидроокиси кальция влияют количество портланд-цементного клинкера, а также активность горелой породы. Составы с содержанием клинкера 23 и 25% имеют концентрации CaO, близкие к критической (1,08 *г/л* раствора), поэтому они не рекомендуются. Содержание в БСВ меньше 20% малоактивных горелых пород Латышевского месторождения неэффективно. Не вызывают изменений концентрации CaO в жидкой фазе введение различных разновидностей гипса.

Для принятых составов концентрация CaO в растворе в равные сроки твердения колеблется от 0,6 до 0,2 *г/л*.

Затем оптимальность композиции БСВ определялась с учетом активности вяжущего (табл. 1), определенной ускоренным методом по пределу прочности при сжатии образцов размером 7,07×7,07×7,07 *см* и 2×2×2 *см* из теста нормальной густоты (24—30%), пропаренных в течение четырех часов.

Таблица 1

Активность БСВ различных составов

Индекс состава	Состав вяжущего, % по весу			Активность после пропарки (4 ч) с горелыми породами, *кг/см*		
	гипсовый камень	портланд-цементный клинкер	горелая порода	шахты им. Димитрова	хорошеборских	Латышевского разреза
Раздельный помол компонентов						
1	65	20	15	200	110	45
2	65	15	20	165	100	40
3	65	10	25	120	83	35
4	65	5	30	55	40	22
5	60	20	20	200	125	65
6	60	15	25	150	85	58
7	60	10	30	125	94	55
8	55	20	25	300	180	100
9	55	15	30	180	98	70
10	55	10	35	140	80	50
11	50	20	30	275	175	90
12	50	15	35	170	115	55
13	50	10	40	146	68	30
Совместный помол компонентов						
14	65	20	15	320	—	—
15	65	15	20	300	—	—
16	65	10	25	220	—	—
17	60	20	20	280	—	—
18	60	15	25	240	—	—
19	60	10	30	225	—	—

Примечание. Активность горелых пород шахты им. Димитрова — высокая, хорошеборских — средняя и Латышевского разреза — низкая.

Активность составов БСВ тем выше, чем больше в вяжущем содержится клинкера (от состава 4 к составу 1; от 7 к 5; от 10 к 8; от 13 к 11). С повышением активности горелых пород прочность также возрастает (во всех составах самая высокая прочность у вяжущего с высокоактивными горелыми породами шахты им. Димитрова). Состав 4 с содержанием 5% клинкера отличается низкой активностью (20—50 *кг/см*^{2}), поэтому вяжущее с содержанием клинкера меньше 10% не рекомендуется.

Совместный помол компонентов обеспечивает значительный (более 50%) прирост прочности вяжущего по сравнению с раздельным помолом (см. табл. 1, составы 1 и 14; 2 и 15; 3 и 16; 5 и 17; 6 и 18; 7 и 19).

Бóльшая активность вяжущего, приготовленного совместным помолом материалов, отнесена к лучшей гомогенности смесей и различной размолоспособности компонентов. Наиболее мягкий материал — гипсовый камень, являющийся основной составляющей вяжущего, размалывается тоньше, что способствует большей активности его в процессе твердения, т. е. при взаимодействии с продуктами гидратации портланд-цементного клинкера и горелой породы, а также более полной его последующей перекристаллизации. В связи с тем, что гипса вводится достаточно много (50—65%) и он не входит весь в комплексные новообразования, остальное его количество со временем перекристаллизовывается тем полнее, чем тоньше размолот материал.

Как известно, условия твердения играют решающую роль в характере изменения прочности вяжущих и оказывают существенное влияние на целый ряд свойств затвердевших цементов.

Исследования условий твердения производились на образцах— кубах, изготовленных из теста нормальной густоты, тех же размеров.

Заформованные образцы твердели в различных условиях: воздушных, воздушно-влажных и при тепловлажностной обработке.

Сроки твердения были приняты следующие:

1) для образцов воздушного твердения — 3, 14, 28, 60, 90, 360 суток, 2 года, 5 лет.

2) для образцов воздушно-влажного твердения —3, 7, 14, 28, 60, 150, 210 суток, 1, 2, 3, 4, 5 лет.

При воздушном твердении наблюдается увеличение прочности в 3, 14 суток до 30—50 *кг/см*^{2}. Далее прочность увеличивается незначительно и достигает 40—70 *кг/см*^{2}, а к 60 суткам нарастание прочности практически прекращается. Через 1—2 года и 5 лет изменений прочности не наблюдается.

В воздушно-влажных условиях наблюдается длительный и интенсивный рост прочности (рис. 1) безобжиговых сульфатных вяжущих, что объясняется прежде всего:

1) наличием вторичных процессов твердения, основанных на взаимодействии продуктов гидратации портланд-цемента с гипсом и горелой породой и сырьевых компонентов между собой;

2) взаимодействием клинкерных минералов с водой в затвердевшем цементном камне, когда, как известно, образуются гели силикатов кальция или массы мелких кристаллов (субмикрокристаллические), которые обволакивают частицы непрореагировавшего цемента. По мере углубления процессов гидратации продукты (в том числе и мелкокристаллические) заполняют собой поры цементного камня. Объем продуктов гидратации со временем увеличивается примерно в 2 раза. На протяжении длительного времени при нормальных температурах вокруг цементных частиц накапливаются гелеобразные гидросиликаты кальция с включением мелкокристаллических образований, которые, постепенно уплотняясь и затвердевая, обусловливают повышение прочности бетона;

3) перекристаллизацией двуводного гипса, не вошедшего в новообразования.

Таким образом, безобжиговое сульфатное вяжущее при твердении в воздушно-влажных условиях способно длительное время набирать прочность подобно портланд-цементам, пуццолановым портланд-цементам и другим гидравлическим вяжущим веществам. Следовательно, перечень вяжущих гидравлического твердения может быть дополнен новой разновидностью гидравлического вяжущего на основе двуводного гипса (БСВ).

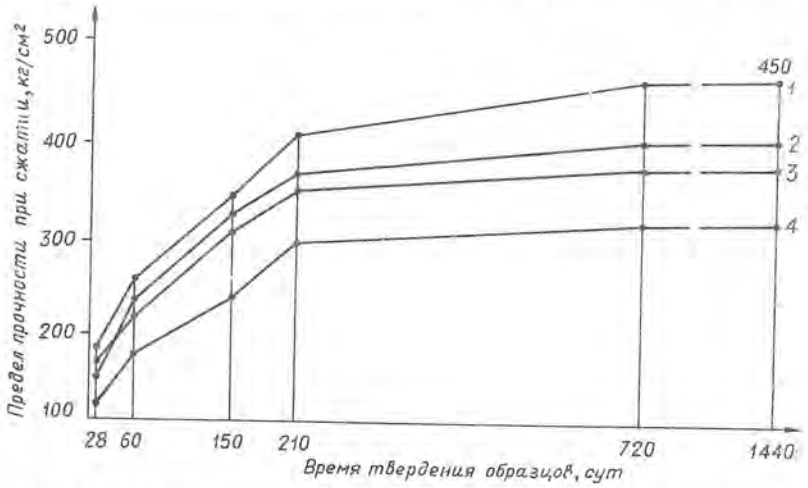


Рис. 1. Рост прочности БСВ, твердеющего в нормальных условиях

Состав вяжущего (% по весу)

№	Гипсовый камень	Клинкер	Горелая порода
1	65	23	12
2	65	20	15
3	65	15	20
4	65	10	25

Как показывают результаты экспериментов, в твердеющем вяжущем реакции гидролиза, гидратации и химического взаимодействия между отдельными гидратированными веществами протекают в течение длительного времени, поэтому представляется необходимым применить методы, ускоряющие процессы твердения вяжущих.

Наиболее приемлемым и широко используемым в практике производства является метод тепловлажностной обработки при повышенном и нормальном давлениях.

Прогрев изделий из БСВ при повышенном давлении (в условиях автоклавной обработки) нецелесообразен, так как в вяжущем содержится большое количество двуводного гипса, который в условиях запаривания дегидратируется.

В настоящее время почти на всех заводах по производству железобетонных изделий для ускорения процессов твердения применяется операция тепловлажностной обработки — пропаривание.

Этот метод ускорения реакций твердения исследуемого вяжущего принят и в наших исследованиях.

Оптимальное время выдержки твердеющего вяжущего при пропаривании выявлено при помощи ускоренного метода по так называемому

коэффициенту комбинированного твердения (рис. 2). 4-часовая выдержка при температуре около 90°С обеспечивает прочность вяжущего, близкую к прочности БСВ нормального твердения в течение 28 суток. Увеличение времени прогрева до 8 *ч* способствует увеличению прочности в 1,5—2 раза относительно прочности БСВ 4-часовой выдержки при пропаривании. Дальнейшее увеличение времени выдержки до 10—12 *ч* не дало изменений прочности. Следовательно, оптимальным режимом твердения изделий из безобжигового сульфатного вяжущего является пропаривание с выдержкой в течение 8 *ч*.

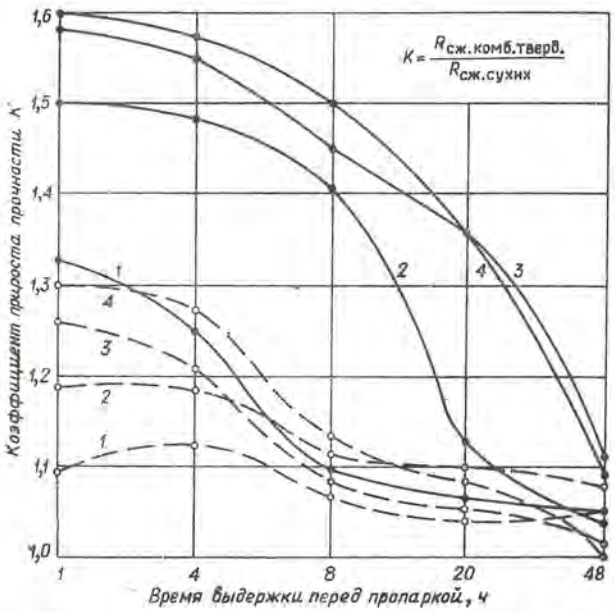


Рис. 2. Коэффициент прироста прочности БСВ при комбинированном твердении (——— пропарка 4 *ч*, — — — — пропарка 8 *ч*)

Состав вяжущего (% по весу)

№	Гипсовый камень	Горелые породы	П/цем. клинкер
1	65	15	20
2	65	25	10
3	60	20	20
4	55	25	20

Исследования физико-механических свойств БСВ (водостойкости, водопоглощения, морозостойкости, воздухостойкости, контракции и усадки) проводились в соответствии с существующими методами. Водопоглощение определялось по полному водонасыщению затвердевших образцов, изготовленных из теста пластичной консистенции, и составляет около 14% по весу.

Коэффициент размягчения равен в среднем 0,7—0,8 и возрастает с повышением в вяжущем наиболее активного компонента — портланд-цементного клинкера.

Коэффициент водостойкости во всех случаях равен 1 или > 1, что свидетельствует о способности образцов при высушивании после увлажнения полностью восстанавливать свою прочность, а иногда и повышать ее.

Для определения воздухостойкости, морозостойкости и усадки испытывались образцы-призмы (4×4×16), изготовленные из раствора пластичной консистенции состава 1:3 по весу.

Испытание при циклических замораживаниях и оттаиваниях проводилось по измерению величин упругих деформаций испытуемых образцов (динамического модуля упругости).

Усадка призм определялась при пропаривании и по методу Гипроцемента, который заключается в том, что через двое суток после затворения призмы извлекаются из форм и помещаются в воду с температурой 20°С на 5 суток. Затем все призмы хранились на воздухе при температуре 20°С и относительной влажности 55%. Измерение призм производилось на вертикальном длиномере типа ИЗВ-2 с оптической шкалой в те же сроки, что и испытания прочности.

Таблица 2

Физико-механические свойства БСВ

Свойства	Ед. измерен.	Показатели
Предел прочности:		
при сжатии	*кг/см²*	347
при изгибе	»	32,5
при растяжении	»	19,5
Водопоглощение	% по весу	13
Коэффициент размягчения	$K_р$	0,8
Коэффициент водостойкости	$K_в$	1,1
Усадка призм через 120 суток:		
по методу Гипроцемента	*мм/м*	1,35
пропаренных	»	1,21
Контракция	*мл*/100 *г*	1,4
Морозостойкость	циклы	25
Воздухостойкость	»	50
Коэффициент стойкости в растворе углекислого газа		0,97

Исследование явления контракции, т. е. сокращение объема системы «вяжущее + вода» проводилось по методу В. Н. Некрасова. Физико-механические свойства вяжущего оптимального состава близки к показателям для состава, приведенным в табл. 2.

ВЫВОДЫ

1. Важной составной частью БСВ является правильно подобранная гидравлическая добавка в виде горелой породы, которая способна не только связывать свободную известь, но и вступать во взаимодействие с сульфатом кальция, содержащимся в вяжущем в избыточном количестве.

2. Рекомендуемые составы вяжущего характеризуются медленными сроками схватывания, что позволяет применять любые технологические способы уплотнения изделий на его основе, активностью при пропаривании 100—300 *кг/см²* и удовлетворительными водостойкостью, воздухостойкостью, морозостойкостью. Изменение усадочных деформаций и контракции находится в пределах, допустимых нормами.

3. Благоприятными условиями твердения вяжущего являются воздушно-влажные режимы и пропаривание, причем первые способствуют длительному росту прочности, достигающей через 1—2 года 400 *кг/см²*.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Логвиненко, Г. Д. Урываева, А. С. Третьякова и др. Гипсы и мергели Кулундинской степи. Новосибирск, Изд. СО АН СССР, 1961.
2. М. Н. Михайлов. Исследование гипсового сырья месторождения оз. Джира для производства строительного гипса и применения его в сельском хозяйстве.— В сб.: «Матер. городск. конф. по строит.». Новосибирск., кн. изд-во, 1954.
3. А. В. Волженский, В. И. Стамбулко. Гипсоцементные и гипсошлаковые вяжущие вещества с гидравлическими добавками. НИИЖБ, Сб. тр., № 10. М., Стройиздат, 1959.

А. В. ВОЛЖЕНСКИЙ, А. В. ФЕРРОНСКАЯ, А. А. МОРОВА
(*Пермский политехнический институт*)

ГИПСОЦЕМЕНТНОПУЦЦОЛАНОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ И ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ К ХИМИЧЕСКОЙ АГРЕССИИ

Природные ресурсы Урала и, в частности, Пермской области весьма значительны. Только запасы гипсового камня по области составляют 150 млрд. *т*. Гипсоносные отложения тянутся полосой в 40 *км* от северных границ области до южных [1].

Однако в настоящее время добывается и частично перерабатывается около 0,5% всех детально разведанных запасов. Учитывая, что ряд соседних областей и районов Сибири не имеют месторождений гипса, широкое развитие гипсовой промышленности в Пермской области может удовлетворить не только свои нужды, но и обеспечить снабжение других областей. При этом повышение выпуска и увеличение номенклатуры гипсовых вяжущих (от строительного и формовочного гипса до гипсоцементнопуццоланового вяжущего — ГЦПВ) могло бы еще более расширить область применения этих высокоэкономичных, с хорошими технологическими и строительно-техническими свойствами материалов. Работами, проведенными в МИСИ им. Куйбышева под руководством профессора А. В. Волженского [2], доказана возможность значительного улучшения свойств гипсовых вяжущих за счет введения в состав гипса цементов с различными минеральными добавками или пуццоланового портланд-цемента определенного состава. Смешанные ГЦПВ характеризуются быстротой сроков схватывания и способностью к гидравлическому твердению.

В Пермской области уже налажен серийный выпуск санитарно-технических кабин на основе ГЦПВ, с использованием пуццоланового портланд-цемента. Однако последний завозится из других областей, что экономически невыгодно. Задачей настоящего исследования является определение свойств местных сырьевых материалов с целью использования их для производства комбинированных ГЦПВ, изучение свойств полученных вяжущих и определение их устойчивости и долговечности в зависимости от среды, в которой будут работать данные вяжущие.

Это явится продолжением работы о гипсоцементнопуццолановых вяжущих не только в смысле замены гидравлической части вяжущих на более дешевые местные материалы, но и в смысле расширения области их применения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов были приняты: гипс строительный и формовочный, получаемые из сырья Ергачинского месторождения, н-пашийский портланд-цемент (минералогический состав, %: C_3S — 52,1—

59,1; C_2S — 19,6—26,8; C_3A — 3,7—5,9; C_4AF — 12,8 14,1), н-тагильский шлакопортланд-цемент (минералогический состав, %: C_3S — 53,0—62,8; C_2S — 12,6—22,5; C_3A — 3,8—9,5; C_4AF — 15,9—19,1), добавки: пыль-унос, получаемая при производстве керамзита, и шлаки гранулированные доменного и химического производства.

Методика исследований включала определение концентрации CaO в суспензиях гипс — цемент. Титрование производилось 0,1 HCl несколькими способами, что позволило избежать ошибок и проводить исследования параллельно.

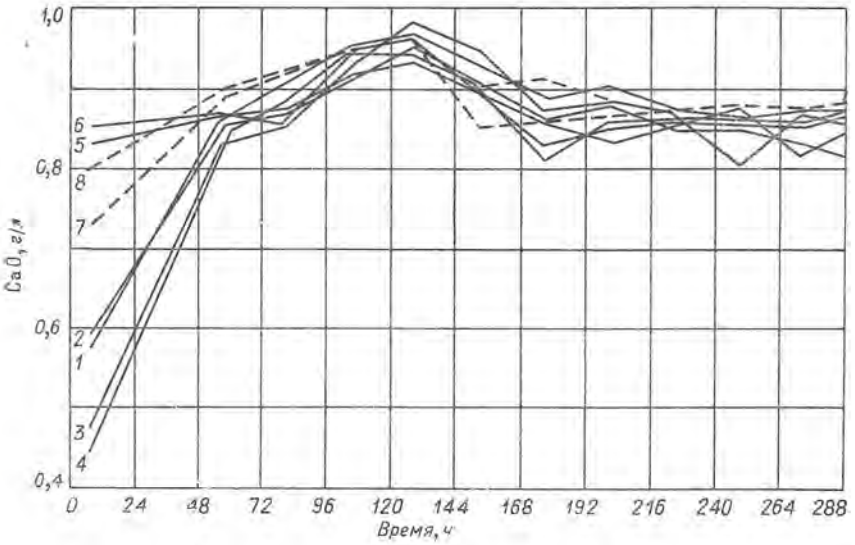


Рис. 1. Влияние вида сульфата кальция на гидратацию цементов:
1—4 — смеси с клинкером Н-Пашийского з-да; *5—8* — с клинкером Н-Тагильского з-да, из них *1* и *5* с добавкой строительного гипса, *2* и *6* — формовочного гипса, *3* и *7* — природного ангидрита, *4* и *8* — гипсового камня.

Можно отметить, кроме того, что характер гидролиза клинкеров не изменяется в зависимости от вида введенного в суспензию сульфата кальция. На рис. 1 кривые, полученные как результат гидролиза двух клинкеров и четырех видов сульфата кальция (двуводного, безводного, полуводного α и β модификаций), во все время титрования не имеют отклонений, они почти параллельны.

Способы определения концентрации CaO в суспензии гипс — цемент — гидравлическая добавка были найдены оптимальные количества последней.

Определяющим фактором для выбора добавки явилось быстрое и устойчивое снижение содержания CaO в смеси до безопасных пределов. Такими пределами по методике МИСИ им. В. В. Куйбышева являются концентрации CaO меньше 1,1 на пятые и 0,85 *г/л* на седьмые сутки. Активность добавки по методике Пермского политехнического института (суспензии выдерживались при *t* 40° С) оценивались не только по содержанию CaO в определенный срок, но и по характеру кривой титрования.

Устойчивое падение концентрации CaO в жидкой фазе служило критерием активности добавки.

Из всех проверенных добавок наиболее активной можно считать пыль-унос, получаемую при производстве керамзита (рис. 2). Выбранное

соотношение добавки для н.-пашийского портланд-цемента составляет 1:1 по весу.

Добавки такого типа относятся к глинистым, и активность их в сравнении с добавками осадочного происхождения несколько ниже, но, учитывая общее незначительное содержание CaO при гидролизе н.-пашийского портланд-цемента, можно принять пригодность их в данном

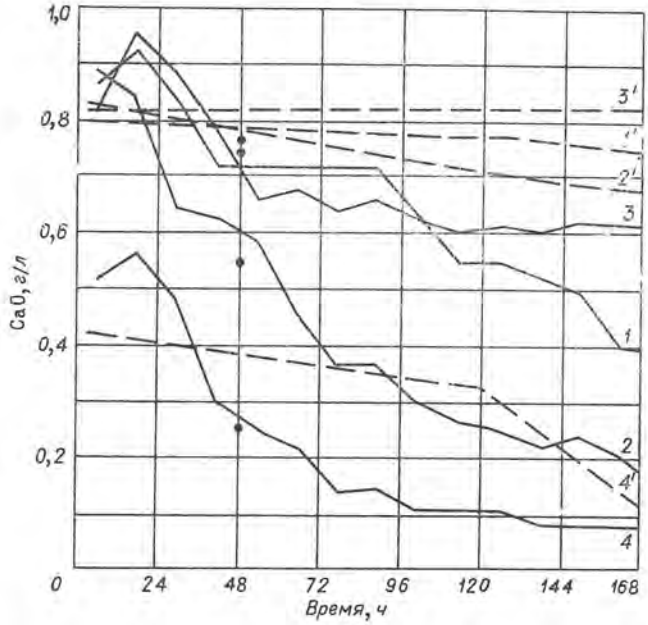


Рис. 2. Влияние добавки керамзитовой пыли на содержание гидрата окиси кальция в суспензии гипс : цемент (цифры со штрихами — определение по методике МИСИ им. Куйбышева, цифры без штрихов — по методике Пермского политехн. института):

1 — клинкер н.-пашийский; *2* — портландцемент н.-пашийский; *3* — клинкер н.-тагильский; *4* — шлакопортланд-цемент н.-тагильский.

конкретном случае. Активной частью пыли-уноса после прохождения ее через зону температур 600—800°С является каолинитовый ангидрит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, способный даже при нормальных температурах давать с $Ca(OH)_2$ достаточно устойчивые нерастворимые соединения.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ

На основании анализа данных титрования были подобраны оптимальные составы ГЦПВ на различного рода гипсовой и цементной составляющих.

Результаты испытаний чистых смешанных вяжущих позволяют отметить относительную идентичность процессов твердения при применении цементов различных видов (портланд-цемент, шлакопортланд-цемент, пуццолановый портланд-цемент). Однако введение гидравлической добавки в составы гипс : шлакопортланд-цемент, при повышении устойчивости системы во времени, несколько ухудшает физико-механические показатели смешанного вяжущего.

Для н-тагильского шлакопортланд-цемента, состоящего из 50% клинкера и 50% доменных гранулированных шлаков, такое явление можно отнести за счет большого разведения, т. е. малого содержания клинкерных минералов в составе композиций: гипс — 70; шлакопортланд-цемент — 15; пыль-унос — 15%.

По условиям испытаний для образцов было принято воздушное и водное хранение. При твердении в естественных условиях ГПЦВ обнаруживают тенденцию к медленному повышению прочности даже после 28 дней твердения, т. е. после достижения равновесносухого состояния.

Общее увеличение прочности в сравнении с чистыми гипсовыми вяжущими в этом случае равно 30—35%. При хранении ГЦПВ в водных условиях отмечается способность к более быстрому росту прочности во времени.

Влияние вида полуводного гипса (строительного или формовочного) сводится к повышению начальных прочностей и прочностей, полученных в последующие сроки испытаний такого вяжущего, изготовленного на формовочном гипсе. К 180 дням прочность смешанного вяжущего удваивается против чистого формовочного гипса и достигает 250—300 *кг/см²*. На строительном гипсе I и II сорта максимальные прочностные показатели 150 и 200 *кг/см²*, причем характер твердения (рис. 3) позволяет отметить интенсивное нарастание прочности к 28—90 суткам и медленное затухание процессов гидратации в последующий период времени.

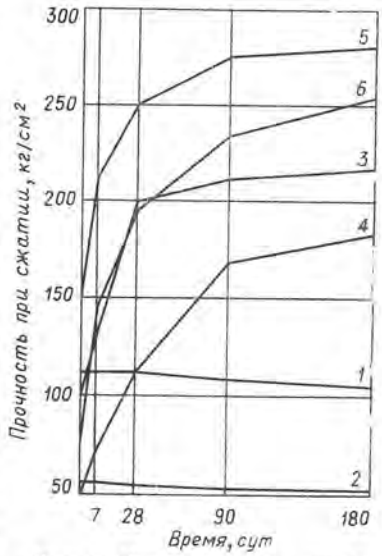


Рис. 3. Рост прочности гипсоцементнопуццолановых вяжущих:

1, 2 — смеси со строительным гипсом; *3, 4* — ГЦПВ со строительным гипсом; *5, 6* — ГЦПВ с формовочным гипсом; *2, 4, 6* — хранение образцов в насыщенном водой состоянии; *1, 3, 5* — хранение образцов при постоянном весе.

Можно предположить, что гидратация цементной составляющей в сульфатной среде протекает быстрее, чем при гидратации чистых цементных вяжущих. Это предположение подтверждается наблюдениями за ходом гидратации микропрепаратов, в которых видимое изменение процессов прекращается в основном к этим же срокам.

Закономерности, отмеченные для образцов, испытываемых в высушенном до постоянного веса состояния (после хранения в воде) повторяются при испытании их в водонасыщенном состоянии, с той лишь разницей, что значительный прирост прочности происходит несколько позже, в связи с чем коэффициент размягчения увеличивается во времени с 0,6 к 28 суткам до 0,75—0,85 к 6—9 месяцам. Исследования позволяют сделать вывод о возможности получения смешанных вяжущих на основе местных сырьевых материалов.

Фазовый состав новообразований выбранных композиций идентифицировался методами петрографического, рентгенофазового и термографического анализов. Петрографические исследования подтверждались микрофото- и киносъемкой, производимыми в динамике.

Наблюдениями за поведением микропрепаратов установлено наличие вторичного двуводного сульфата кальция, гидросульфоферритов и сульфоалюминатов кальция и новообразований, относящихся к группе тоберморита.

Расшифровка термограмм подтвердила отмеченный фазовый состав новообразований.

Рентгенограммы характеризуются значительной интенсивностью линий для минералов типа тоберморита и сульфоферрита кальция.

ВЛИЯНИЕ АГРЕССИВНЫХ СРЕД

Возможность практического применения ГЦПВ определяется способностью вяжущего противостоять воздействиям внешней среды. Учитывая, что на Западном Урале сосредоточено основное химическое производство (удобрения, нефтехимия и др.), необходимость в стойких к определенным агрессивным средам материалов велика.

Для выявления поведения образцов из гипсоцементнопуццолановых вяжущих в агрессивных средах были приняты долговременные режимы хранения с последующим испытанием в сроки: 30, 90, 180, 360 суток, а также при попеременном насыщении в средах и высушивании определенное количество циклов (8 *ч* насыщение, 16 *ч* высушивание при 40°С). В том и другом случае определялся коэффициент стойкости,

Значение коэффициента стойкости (K_c)

№ состава	Наименование комплексов	%	Вода		Na_2SO_4		$MgSO_4$		$MgCl_2$		NH_4OH	
			$R_{изг}$	$R_{сж}$	$K_{изг}$	$K_{сж}$	$K_{изг}$	$K_{сж}$	$K_{изг}$	$K_{сж}$	$K_{изг}$	$K_{сж}$
2	Гипс строит. Портл.-ц-т н-паш. Керамз. пыль.	70 15 15	72,1	225	0,38	0,54	0,96	0,71	0,69	0,57	0,86	0,73
3	Гипс строит. Портл.-ц-т н-паш. Керамз. пыль.	80 10 10	73,8	216	0,81	0,59	0,87	0,81	0,90	0,65	0,85	0,90
5	Гипс строит. Портл.-ц-т н-паш. Шлак фосфорн.	70 15 15	72,0	220	0,47	0,60	0,80	0,70	0,23	0,50	0,86	0,80
7	Гипс строит. Клинкер н-паш. Керамз. пыль.	70 15 15	76,0	258	0,38	0,43	0,91	0,55	0,80	0,58	1,00	0,88
12	Гипс строит. Клинкер н-паш. Керамз. пыль.	70 15 15	51,6	173	0,9	0,54	0,91	0,88	0,84	0,67	0,95	0,88
13	Гипс. строит. Шлак гран. дом. Портл.-ц-т	70 25 5	57,0	170	0,75	0,83	0,75	0,95	0,89	0,84	1,10	0,92

являющийся частным от деления прочности при изгибе и сжатии испытуемых образцов к тем же показателям эталонных, хранившихся тот же срок в обычной водопроводной воде. Вид образцов — балочки 4×4×16 *см*.

Параллельно, для изучения поведения ГЦПВ в агрессивных средах, были использованы петрографические методы. Результаты, полученные после определения $R_{изг}$ и $R_{сж}$ балочек, прошедших испытания в средах (Na_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2$, NH_4OH, H_2SO_4) в течение 180 суток, выявили, что сульфаты натрия и магния в течение указанного срока не снижают прочности смешанных вяжущих данного состава при испытании в 1- и 5%-ном растворах.

Хлористый магний понижает прочность испытуемых образцов незначительно. Коэффициент стойкости у всех композиций не менее 0,9.

Влияние NH_4OH и H_2SO_4 при концентрации 1% в срок до 6 месяцев также не приводит к понижению прочности и изменению внешнего вида образцов. Исключение составляют композиции: гипс + портландцемент + фосфорный шлак. Иначе ведут себя образцы при попеременном насыщении и высушивании в 5%-ных растворах солей и NH_4OH — 1% после 30 циклов. Коэффициент стойкости изменяется более значительно (см. таблицу).

Однако для образцов, прошедших испытание в 1%-ном растворе NH_4OH, коэффициент стойкости высок и находится в пределах 1,1—0,73.

Весьма интересны наблюдения за поведением суспензий т : ж = 1 : 10 в микропрепаратах при внесении в них агрессивной среды (возраст суспензий — 28 суток). Исследования проводились по методике Ю. М. Бутта и К. Г. Круть [3]. В растворе сульфата натрия исчезают четко оформленные кристаллы $Ca(OH)_2$ и на их месте появляются мелкие сферолиты гипса. Реакции приостанавливаются к 2—3 суткам и не приводят к гидролизу клинкерных минералов при снижении pH. При воздействии на ГЦПВ $MgSO_4$ и $MgCl_2$ происходят более глубокие изменения. Данные соли также взаимодействуют с $Ca(OH)_2$, но, кроме того, происходит растворение (уменьшение размеров) остаточных зерен алита и в меньшей степени белита.

К трехмесячному возрасту прореагировало до 30% C_3S и C_2S, причем реакция продолжается.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Результаты исследований дали возможность установить наиболее рациональные составы смешанных вяжущих для промышленного освоения. На эти гипсоцементные вяжущие разработаны технические условия [4, 5].

Технологическая карта, составленная на выпуск вяжущих, привязана к Ергачинскому заводу, имеющему три технологические нитки, одну из которых производительностью 100 тыс. *т* предлагается использовать для производства ГЦПВ. В июле — октябре 1965 г. этим заводом выпущено несколько опытных партий ГЦПВ, использованных в дальнейшем для производства панелей санитарных кабин и стеновых блоков. За изделиями установлено наблюдение. Кроме того, в экспериментальном доме произведена заделка швов с наружной стороны и изготовлены образцы цветной штукатурки для фасадов зданий.

Ориентировочная стоимость ГЦП вяжущего, изготовленного на основе н.-пашийского портланд-цемента и отходов производства керамзита, составляет 8 руб/*т*. Стоимость гипсоцементнопуццоланового вяжущего, применяемого в настоящее время заводом прокатных перегородных панелей и приготовляемого им на месте, равна 12 *руб/т*.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. З. Залкинд, Ю. А. Нечаев. Известняк, доломит и гипс Пермской области. Пермское кн. изд-во, 1959.
2. А. В. Волженский, М. И. Роговой, Н. И. Стамбулко. Гипсоцементные и гипсошлаковые вяжущие и изделия. М., Госстройиздат, 1960.
3. М. Ю. Бутт, К. Г. Круть. Коррозия бетона и меры борьбы с ней. Тр. конф. М., Изд-во АН СССР, 1953.
4. Технические условия на гипсоцементнопуццолановое вяжущее. М., 1964.
5. Временные технические условия на гипсоцементнопуццолановое вяжущее, 43—64. Пермь, 1964.

З. А. НАЦВАЛОВА, М. С. КОРОБЦОВА, В. Ф. ЧЕРНЫХ,
Г. А. КИЯШКО, Р. Р. СТЕПАНОВА
(НИИМонтажспецстрой, г. Краснодар)

БЕЛЫЕ И ЦВЕТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ И ИЗДЕЛИЯ ИЗ НИХ НА ОСНОВЕ ГЛИНОГИПСОВОГО СЫРЬЯ

Глиногипсовые породы представляют собой тонкодисперсную механическую смесь гипса, глины и карбонатов. В СССР имеются громаднейшие запасы глиногипса: на Кавказе, в районах бассейнов рек западного и южного склонов Урала, в Алтайском крае, в Сибири и других районах страны. Запасы глиногипсов на 1/I 1960 г. по Союзу составляли 136,418 млн. *т*, в том числе:

РСФСР	6,250	млн. *т*
Грузинская ССР	13,255	» »
Азербайджанская ССР	2,230	» »
Армянская ССР	96,580	» »
Казахская ССР	4,113	» »
Узбекская ССР	13,944	» »
Сибирь (по предварительным данным Западно-Сибирского геологического управления)* свыше	2,000	» »

Проведенными нами исследованиями установлено, что глиногипсовые породы являются сырьем для производства белых и цветных цементов и изделий из них. Однако до последнего времени глиногипсы используются очень мало. Отчасти это можно объяснить недостаточной изученностью свойств глиногипсовых пород.

В настоящей работе были изучены некоторые глиногипсовые породы с содержанием двуводного гипса от 35 до 87% (табл. 1)

Таблица 1

Химический состав глиногипсовых пород

Глиногипсы	Содержание окислов, %							
	п. п. п.	н. ост.	SiO_2	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	CaO	MgO	SO_3	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Гудково-Лиманский	19,49	37,04	1,36	5,18	20,08	0,13	16,02	34,63
Белоглинский	23,28	—	3,27	1,18	32,37	след.	39,67	86,55
Кировабадский	19,62	14,50	0,74	1,70	26,32	0,64	36,63	78,77

Наибольший интерес для исследования представляют глиногипсовые породы с повышенным содержанием гипса ($\sim$80%), так как при их обжиге получается вяжущее высокой белизны и прочности.

* Справочник по производству гипса и гипсовых изделий. М., 1963.

С целью получения высокопрочного гидравлического вяжущего глиногипсы обжигали при температуре 1180 и 1270°С. Различная температура обжига зависит от тугоплавкости глинистой составляющей и ее запесоченности.

В процессе обжига происходит полное обезвоживание сернокислого кальция и глинистой составляющей, диссоциация полная карбонатов и частичная сернокислого кальция. Далее при высокой температуре образуются новые соединения — силикаты, алюминаты и ферриты кальция, придающие полученному вяжущему гидравлические свойства и повышенную механическую прочность *.

Таблица 2

Физико-механические свойства глиногипсового вяжущего

Месторождение глиногипса, из которого получено вяжущее	Сроки схватыван. *ч, мин*		Нормальная густота, %	Предел прочности при сжатии, *кг/см²*						
				3 сут.		7 сут.		28 сут.		
	начало	конец		воздушн.	влажн.	воздушн.	влажн.	воздушн.	влажн.	водн.
Кировабадское . .	0—20	0—45	20,80	—	—	154	222	201	257	171
Белоглинское . .	0—50	1—10	19,40	227	171	281	163	250	291	201

При проведении исследования ставилась задача обеспечить полную диссоциацию сернокислого кальция и приблизить состав вяжущего к составу портланд-цемента, получить вяжущее, обладающее высоким коэффициентом белизны и быстрым нарастанием прочности. В табл. 2 представлены данные по определению сроков схватывания, нормальной густоты и механической прочности глиногипсовых вяжущих веществ. Глиногипсовое вяжущее характеризуется сокращенными сроками схватывания (но они вполне приемлемы для практического применения) и быстрым нарастанием прочности в начальный период твердения:

Время, *сут*	Предел прочности при сжатии, *кг/см²*	
	Глиногипса М «300»	Портланд-цемента М «300»
1	4	0
8	40	5
24	100	—

В зависимости от состава исходного сырья можно получить глиногипсовое вяжущее марок «100» — «300».

На основании проведенных исследований предложена следующая технологическая схема производства глиногипсового вяжущего: добыча глиногипса в карьере **, обжиг во вращающейся печи при температуре 1180—1270° С, помол клинкера до тонкости портланд-цемента.

Выпущена партия вяжущего, стоимость 1 *т* которого согласно технико-экономическим расчетам составляет 8 р. 47 к.

Быстрое нарастание прочности и высокий коэффициент белизны 70% полученного вяжущего позволяют рекомендовать его для получения белых и цветных облицовочных плиток, применяя при этом в качестве красителей сурик, охру, силикатные краски и др.

---

* З. А. Нацвалова. Местное глиногипсовое сырье для получения белых и цветных цементов.— В сб.: «Технология белых и цветных цементов». Рост. н/Д, 1965.

** Помол глиногипсовой породы перед обжигом не производится, так как она является тонкодисперсным материалом.

В лаборатории выпущена опытная партия облицовочных плиток размером 250×140×10 *мм*. Плитки прессовали полусухим способом на гидравлическом прессе под давлением 150 *кг/см²*, поверхность плиток получается плотная, без расслоения. Предел прочности плиток при изгибе составляет через 28 суток в среднем 30 *кг/см²*, причем большинство испытанных плиток приобретает указанную прочность к 7-дневному возрасту.

Стоимость 1 *м²* плитки составила 18 коп. без ввода красителя и 30—97 коп. в случае добавки красителя (в зависимости от стоимости красителя), в то время как стоимость фасадной керамической плитки составляет 3 р. 50 к.

Таблица 3

Влияние температуры воды затворения и условий хранения на прочность образцов из глиногипсового вяжущего

T воды затворения, °С	Нормальная густота, %	Сроки схватывания		Предел прочности при сжатии, *кг/см²*															
				Суточный подогрев с последующ. хранением во влажн. камере				Хранение при температуре воды затворения				Хранение во влажной камере				Хранение в услов. колеб. зимних температур от —20 до +10° С			
		начало	конец	3 сут.	7 сут.	28 сут.	6 мес.	3 сут.	7 сут.	28 сут.	6 мес.	3 сут.	7 сут.	28 сут.	6 мес.	3 сут.	7 сут.	28 сут.	6 мес.
+60	25,7	0 ч 15 мин	0 ч 35 мин	115	154	265	102					32	55	137	543	132	170	174	393
+50	26,4	0 15	0 40	78	146	180	86												
+40	26,4	0 20	0 45	122	121	232	177	224	347	348	465	62	50	126	363	142	151	189	556
+30	26,7	0 25	0 40	86	114	190	194												
+20	25,7	0 20	0 30	100	147	201	238	174	228	186	485	50	46	117	408	115	161	179	510
+15	24,3	0 20	0 28	156	160	136	329												
+10	24,3	0 20	0 25	135	125	155	250					48	64	140	372	154	167	205	556
+5	24,3	0 15	0 33	115	159	77	483												
0	24,3	0 40	1 00	54	114	288	434					74	87	147	448				
—5	24,3	0 40	1 00	31	62	140	323												

Таким образом, экономически целесообразно применять для облицовки фасадов зданий плитки из глиногипсового вяжущего. Кроме того, само вяжущее можно применять для штукатурки фасадов и внутренней отделки зданий.

На полученном глиногипсовом вяжущем был изготовлен крупнопористый бетон, при этом в качестве заполнителя использовался керамзитовый гравий различного гранулометрического состава. Расход глиногипса на 1 *м³* бетона составил 250—430 *кг*, при водоцементном отношении 0,38—0,51; объемный вес 700—1100 *кг/м³*; предел прочности при сжатии 20—65 *кг/см²*. Такой бетон может быть использован для получения крупных стеновых блоков, пригодных при строительстве зданий до 4-х этажей. Внедрение в строительной практике рекомендуемых крупнопористых бетонов позволит исключить применение портланд-цемента при изготовлении низкомарочных бетонов. Стоимость 1 *м³* крупнопористого бетона составит 8 руб. 43 коп. при стоимости 1 *м³* керамзита 6 руб. 63 коп.

В ходе исследования изучено также изменение прочностных свойств образцов из глиногипсового вяжущего, затворенных при разных температурах и твердевших в различных условиях. Было принято четыре режима хранения гидратированных образцов:

1) во влажной камере в течение шести месяцев с момента затворения;
2) при температуре воды затворения в течение 28 суток, остальное время (до шести месяцев) во влажной камере;

3) в условиях колебания зимних температур от —20 до +10°С (до 28 дней), остальное время (до шести месяцев) — во влажной камере;
4) суточный подогрев с последующим хранением во влажной камере.

Результаты испытаний показывают, что температура воды затворения оказывает существенное влияние на прочность глиногипсового вяжущего. Наибольшую прочность образцы имеют при температуре воды затворения +40 и 0°С и хранении их при тех же температурах (табл. 3). Изучение влияния режимов твердения на прочность глиногипсового вяжущего показало, что оно хорошо твердеет и при отрицательной температуре.

Петрографический анализ обожженных проб и гидратированных образцов показал, что в обожженной пробе глиногипса преобладает ангидрит, в заметном количестве присутствуют $2CaO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и стекло, алюминаты кальция присутствуют в незначительном количестве и представлены в основном редкими зернами $3CaO.Al_2O_3$, количество ферритов кальция тоже невелико.

Результаты петрографического анализа гидратированных образцов, находящихся в различных условиях, следующие.

1. Пробы, хранившиеся шесть месяцев в условиях влажной камеры, через 28 дней имеют в своем составе большое количество негидратированных минералов и полугидрата сульфата кальция.

Отношение суммы этих минералов к вновь образованному гипсу 1 : 1. Структуры этих образцов близки между собой, прочности невелики и примерно равны.

Температура воды затворения оказывает влияние на гидратацию минералов и в первую очередь на образование $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Она влияет на гидратацию алюминатов и силикатов, вызывая образование геля с последующей его перекристаллизацией в поздние сроки твердения, что наблюдается при 6-месячном хранении.

В ранние сроки при низких температурах (t $H_2O = 0°C$) гидратация и кристаллизация геля происходит медленнее. В дальнейшем увеличивается количество гипса, гидрогеленита, гидросиликатов и гидроалюминатов.

2. Пробы, хранившиеся при температуре воды затворения в течение 28 суток (остальное время, до 6 месяцев,— во влажной камере), отличаются наличием большого количества гидратированных минералов, главным образом гипса, по сравнению с первым режимом. Количество геля тем больше, чем выше температура воды при затворении. При последующей выдержке во влажной камере происходит окончательный переход полугидрита в гипс и медленная кристаллизация гидросиликатов, гидроалюминатов и гидрогеленитов. Особенностью структуры этих проб является присутствие крупных зерен ангидрита, геленита, $\beta - C_2S$ окутанных защитными пленками гидратированных минералов.

3. Пробы, хранившиеся при переменных зимних температурах от —20 до +10° С в течение 28 суток, а остальное время — до 6 месяцев — во влажной камере (температура воды затворения +10 и +40° С) характеризуются тем, что ангидрит и другие негидратированные зерна здесь более мелкие, чем в образцах, хранившихся при других режимах. После 28 суток при хранении во влажной камере процесс кристаллизации силикатов и алюминатов идет быстрее, чем при других режимах. Также интенсивно преобразуется ангидрит в полугидрат и впоследствии в гипс. Структура этих проб наиболее мелкозернистая. Смена температур от отрицательных к положительным ведет к раздроблению кристаллов и зерен, увеличивая поверхность минералов и степень их гидратации.

4. Пробы, подвергавшиеся суточному подогреву с последующим хранением во влажной камере, отличаются между собой в зависимости от температуры воды при затворении и условий хранения. В образцах с суточной выдержкой при температуре затворения и 27-суточного влажного хранения процессы гидратации минералов проходят тем быстрее, чем выше температура воды при затворении:

а) в пробах, затворенных водой с температурой +5, +10, +15° С, преобладает скрытокристаллический гипс. В большом количестве содержатся негидратированные минералы: ангидрит, β C_2S, геленит, стекло. Гидросиликаты кальция наблюдаются в незначительном количестве, особенно при температуре +5°С;

б) пробы, затворенные водой при температуре +20, +30°С, по своему минералогическому составу близки между собой, наряду со скрытокристаллическим гипсом появляется чешуйчатый. Количество полугидрата меньше, чем в предыдущих пробах. В незначительных количествах наблюдаются гидросиликаты кальция;

в) пробы, затворенные водой с температурой +40, +50, +60° С, отличаются преобладанием крупночешуйчатого гипса. Количество гидросиликатов и гидроалюминатов в них значительно больше.

Количество полуводного сульфата кальция сильно уменьшается за счет перехода его в двуводный. Последний, образуя плотные скопления вокруг ангидрита и других негидратированных минералов, частично препятствует их дальнейшей гидратации. Поэтому количество негидратированных минералов в этих пробах еще достаточно велико. Процессы гидратации проходят тем быстрее, чем выше температура воды при затворении.

Петрографический анализ гидратированных образцов из глиногипсового вяжущего показал, что условия хранения влияют на количество и вид новообразований, обусловливающих различную механическую прочность образцов.

В результате исследования установлена пригодность глиногипсовых пород для производства белых и цветных вяжущих. На их основе получается быстротвердеющее гидравлическое вяжущее с активностью до 300 *кг/см*^{2}.

Глиногипсовое вяжущее может быть применено как в условиях высоких летних температур (+40°С), так и в зимних условиях до температуры — 20°С.

На основе глиногипсового вяжущего разработана технология получения декоративных облицовочных плиток и крупнопористых керамзитобетонных блоков.

З. Г. ГИЛЬДЕНБЕРГ, Б. Н. ВИНОГРАДОВ
(*ВНИИСТРОМ, Московская обл.*)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ТОРФОЗОЛЬНОГО ЦЕМЕНТА

При производстве торфозольного цемента торф сжигается совместно с известняком, вводящимся в виде крупки размером менее 2—5 *мм* в количестве 20—80 *кг* на 1 *т* торфа.

В факеле происходит выгорание органических соединений, дегидратация и аморфизация глинистого вещества зольной составляющей торфа с частичным ее оплавлением. Одновременно проходит более или менее полная диссоциация кальцита и доломита (если последний присутствует в карбонатной добавке) с образованием тонкодисперсных окисей кальция и магния. В связи с невысокой температурой факела, не превышающей 1050—1150° С, заметной перекристаллизации CaO («пережога») не происходит. Окись магния образуется при относительно низкой (700—750° С) температуре, характеризуется большей способностью к собирательной кристаллизации и может в условиях сгорания торфа переходить в малоактивное состояние с образованием так называемого «магнезиального пережога». Поэтому применять доломитизированные известняки в технологии торфозольных цементов не рекомендуется.

При многочисленных соударениях, неизбежных в условиях турбулентного движения взвешенного материала в топке, создаются возможности взаимодействия между частицами карбоната, окиси кальция (в меньшей степени окиси магния) и аморфизованным глинистым веществом зольной части торфа. При этом результативными будут следующие комбинации столкнувшихся частиц: 1) CaO + аморфизованное и начинающее плавиться глинистое вещество; 2) карбонат + капля алюмосиликатного расплава; 3) CaO + капля алюмосиликатного расплава.

В первом случае вероятно слипание частиц с взаимодействием в твердой фазе по плоскости слипания. При этом толщина контактного слоя не превышает 2—5 *мк*, новообразования представлены белитом и алюминатами кальция.

Во втором случае взаимодействие будет наблюдаться также на общей границе столкнувшихся частиц с возникновением тех же фаз, но, кроме того, будет иметь место частичное растворение CaO в расплаве с образованием при охлаждении гидравлически активного кальцийсодержащего стекла. Более полному усвоению окиси кальция препятствует быстрое возрастание вязкости расплава из-за отвода тепла на диссоциацию кальцита.

В третьем случае происходит быстрое впитывание расплава в пористую частицу окиси кальция с насыщением расплава CaO и кристаллизацией белита и алюминатов или алюмоферритов кальция. При значитель-

ном избытке расплава могут кристаллизоваться низкоосновные гидравлически инертные минералы — псевдоволластонит и геленит. Часть такого расплава при быстром охлаждении застывает в виде основного гидравлически активного стекла.

Однако основная часть клинкерных минералов возникает при твердофазовых реакциях, которые проходят достаточно полно только в тонкодисперсной гомогенной смеси кальцита и глинистых минералов. Такая гомогенизация характерна для неорганической части торфа многих месторождений, представленной мергелистой глиной или глинистым мергелем. Поэтому большим содержанием клинкерных минералов и соответственно лучшими вяжущими свойствами обладают торфозольные цементы, полученные из высококальциевых торфяных зол (при одинаковых условиях сжигания торфа).

Грубомолотая известняковая добавка при обжиге значительно хуже взаимодействует с глинистым веществом торфа, и повышение её дозировки приводит в основном к увеличению содержания свободной окиси кальция в клинкере. Окись магния, образующаяся за счет диссоциации доломита (при использовании в качестве карбонатной добавки магнезиальных известняков), более инертна, чем CaO, и присутствует в торфозольном цементе в свободном состоянии.

Таким образом, на фазовый состав и соответственно на активность торфозольного цемента оказывают наибольшее влияние изменения минералогического и химического состава зольной части торфа. Кварц менее реакционно способен, чем обожженное глинистое вещество, поэтому уменьшение запесоченности торфа приводит к существенному возрастанию содержания клинкерных минералов и активных аморфных фаз в торфозольном цементе. В то же время весьма важен и состав тонкодисперсного глинистого вещества. Так, установлено, что снижение температуры плавления золы за счет повышенного содержания окислов железа способствует лучшему связыванию CaO в гидравлически активные новообразования — клинкерные минералы и кальцийсодержащее стекло.

Экспериментальные исследования проб, полученных в производственных условиях на 12 тепловых электростанциях, показали, что химический состав торфозольного цемента колеблется в широких пределах (в %): SiO_2 — 14,0—66,9; Al_2O_3 — 3,6—9,7; Fe_2O_3 — 4,3—28,4; CaO — 15,2—54,5 (в том числе 1,3—22,4 свободной); MgO — 0,4—5,8; SO_3—0,5—2,9; п. п. п.— 1,0—17,9. Значения гидравлического модуля варьируют от 0,19 до 1,82, силикатного модуля от 0,42 до 5,43; глиноземного модуля от 0,15 до 2,43.

Торфозольный цемент является гидравлическим вяжущим веществом, близким к низкомарочному пуццолановому портланд-цементу. Вяжущие свойства его обусловлены присутствием клинкерных минералов (белита и алюмоферритов кальция), гидравлически активных аморфных фаз (аморфизованного глинистого вещества и стекла) и активизаторов твердения — свободной извести и двуводного гипса, добавляемого в количестве 1—3% при измельчении. При изготовлении неармированных изделий целесообразно вводить в растворы и бетоны хлористый кальций (до 0,5—1% от веса цемента).

Из торфозольного цемента могут быть получены кладочные и штукатурные растворы и бетоны нормального твердения марок «10—25», плотные бетоны марок «50—150» (при пропаривании) и «150—500» (при автоклавной обработке). Автоклавный газобетон на торфозольном цементе характеризуется широким диапазоном свойств и имеет прочность от 5 *кг/см*^{2} при объемном весе 0,27 *т/м*^{3} до 69 *кг/см*^{2} при объемном весе 0,71 *т/м*^{3}.

Учитывая, что вяжущие свойства пуццолановых цементов могут быть усилены путем введения добавок-активизаторов твердения, нами изучались процессы твердения торфозольного цемента различных предприятий в условиях щелочной (известковой) и гипсовой активности, а также при введении тонкомолотого кварцевого песка.

В качестве исходных материалов использованы пробы торфозольного клинкера, полученные в полупроизводственных условиях на Шатурской ГРЭС, Павлово-Посадской ТЭЦ, Кировской ТЭЦ № 1 и в котельной Яхромской фабрики при расходе на 1 *т* торфа соответственно 60, 80, 40 и 80 *кг* измельченного известняка. Как видно из табл. 1, клинкеры существенно отличались по химическому и фазовому составу. Значения модулей изученных клинкеров колебались: гидравлического от 0,19 до 1,82, силикатного от 0,61 до 5,43, глиноземного от 0,48 до 1,43. Во всех клинкерах, кроме павлово-посадского, содержится невыгоревшее органическое вещество в количестве 2—4%, о присутствии которого можно судить по экзотермическому эффекту на термограммах в интервале температур 370—550° С (рис. 1, кривые *1-А*, *3-А* и *4-А*).

При изготовлении образцов порошок клинкера (уд. поверхность 6500—7000 *см²/г*) смешивался с тонкомолотыми до уд. поверхности 2500—3000 *см²/г* добавками негашеной извести, двуводным гипсом и кварцевым песком и затворялся водой. Из полученного пластичного теста формовались образцы 3×3×3 *см*. Твердение образцов осуществлялось в условиях трех режимов: при нормальном воздушно-влажном хранении в течение 28 суток, при пропаривании в течение 10 *час* (температура 95° С) и при запаривании в автоклаве по режиму: подъем температуры до 174° С 2 *час*, выдержка при этой температуре 8 *час*, снижение температуры до 100° С 1,5 *час*.

Затвердевшие образцы расформовывались, высушивались и испытывались на прочность при сжатии.

В табл. 2 показаны составы исходных цементов (т. е. дозировка клинкера и добавок) и результаты испытаний.

Фазовый состав и микроструктура затвердевших образцов изучались в прозрачных шлифах и иммерсии под поляризационным микроскопом, снимались термограммы и рентгенограммы.

При нормальном воздушно-влажном твердении в течение 28 суток образцы из чистых клинкеров приобретают сравнительно небольшую прочность от 52 до 105 *кг/см²*.

Введение в состав цемента небольшой добавки двуводного гипса (5%) или негашеной извести (10%) позволяет повысить прочность при сжатии образцов до 56—128 *кг/см²*. Относительно лучшие показатели имеют образцы из яхромского клинкера, содержащего максимальное количество алюмоферритов кальция и стеклофазы.

В результате исследования фазового состава образцов установлено, что при нормальных воздушно-влажных условиях (20° С) основную роль в твердении играют клинкерные минералы (особенно алюминаты и алюмоферриты кальция). Поэтому для производства строительных растворов и мелких блоков нормального твердения следует рекомендовать торфозольные клинкеры с максимальным содержанием клинкерных минералов, в первую очередь алюмоферритов кальция, т. е. клинкеры типа яхромского, и вводить в них при измельчении двуводный гипс в количестве 5%.

Пропаривание при температуре 95° С немного увеличивает прочность образцов из запесоченных клинкеров Шатурской ГРЭС и Павлово-Посадской ТЭЦ, но ухудшает показатели образцов из яхромского клинкера. Это объясняется переходом пластинчатых гидроалюминатов и гидроафер-

Таблица 1

Фазовый состав торфозольных клинкеров

Наименование клинкера	Результаты валового химического анализа, %									Содержание, %		Фазовый состав, %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O	п. п. п.	Сумма	Свободная CaO	CO_2	Кварц	Кальцит.	$MgO+Mg(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	CaO	Аморфизован. глинис. вещество	Стеклофаза	Белит β—$2CaO \cdot SiO_2$	Алюмоферрит. кальц.
Шатурский	48,67	4,65	6,30	32,24	1,05	0,72	0,48	5,04	99,15	19,37	1,29	28	3	—	11	11	12	24	7	4
Павлово-Посадский . .	66,92	6,58	5,75	15,22	0,97	0,51	0,29	3,20	99,44	2,07	2,58	54	6	—	3	—	2	27	5	3
Кировский	19,59	6,23	4,37	54,95	2,71	0,66	0,43	10,90	99,84	22,43	10,30	8	23	2	4	19	—	12	24	8
Яхромский	16,91	8,96	18,76	40,17	4,54	2,72	0,38	7,36	99,80	4,14	6,90	4	16	4	—	4	—	44	11	17

Таблица 2

Результаты физико-механических испытаний образцов

№ состава	Состав, % весу				Прочность при сжатии (*кг/см²*) образцов, изготовленных на клинкерах											
					шатурском			павлово-посадском			кировском			яхромском		
	клинкер	негашеная известь	молотый кварцевый песок	двуводный гипс	нормального твердения	пропаренных	запаренных в автоклаве	нормального твердения	пропаренных	запаренных в автоклаве	нормального твердения	пропаренных	запаренных в автоклаве	нормального твердения	пропаренных	запаренных в автоклаве
1	100	—	—	—	60	83	415	55	81	115	52	55	99	105	97	120
2	90	10	—	—	77	79	477	65	88	293	46	51	78	109	98	44
3	80	20	—	—	59	61	357	59	70	384						
4	70	30	—	—				61	43	220						
5	80	—	20	—	25	60	382	49	73	100	43	48	390	90	94	263
6	95	—	—	5	74	55	383	57	60	107	56	49	84	128	63	134
7	75	—	20	5	41	59	408	60	79	121	42	30	399	86	60	283
8	85	10	—	5	56	61	430	59	62	310	47	43	107	86	39	30
9	75	20	—	5				52	49	406						
10	65	10	20	5	37	54	421	44	55	319	52	47	368	97	42	369

ритов кальция, стабильных при температуре 20° С, в кубические гидрогранаты. О присутствии значительного количества последних в пропаренном образце из яхромского клинкера свидетельствует интенсивный эндотермический эффект с максимумом при 352° С на термограмме (см. рис. 1, кривая *4-Б*). В условиях пропаривания добавка двуводного гипса не дает заметного эффекта. Введение негашеной извести (до 10%) полезно при малом содержании свободной CaO в исходном клинкере (павлово-посадском или яхромском).

В случае высокоосновных клинкеров (шатурского и кировского) введение CaO ухудшает прочность, так как при пропаривании усваивается не более 50—70% извести, содержащейся в исходном клинкере. Это подтверждается сохранением эндотермического эффекта дегидратации $Ca(OH)_2$ при 537—540° С на термограммах пропаренных образцов (см. рис. 1, кривые *1-Б* и *3-Б*).

Характерной особенностью затвердевших при 20 и 95° С образцов является невысокая степень гидратации клинкерных минералов, особенно белита. Наиболее полная гидратация отмечается в образцах из шатурского и павлово-посадского клинкеров, где при микроскопическом исследовании наблюдаются лишь редкие мелкие кристаллики негидратированного белита. В клинкерах же с высоким содержанием белита (кировском) и кальцийсодержащего стекла (яхромском) полнота гидратации клинкерных минералов не превышает 30—50% их исходного содержания. Такое

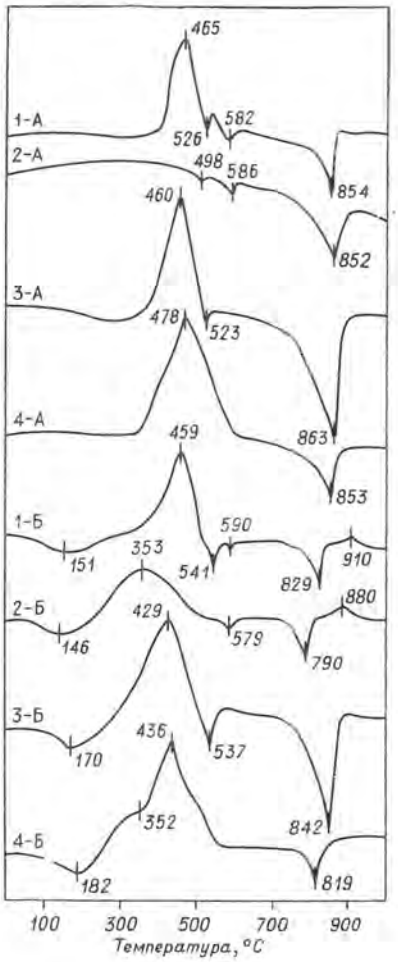


Рис. 1. Термограммы исходного торфозольного клинкера (А) и образцов из клинкера без добавок после пропаривания (Б):

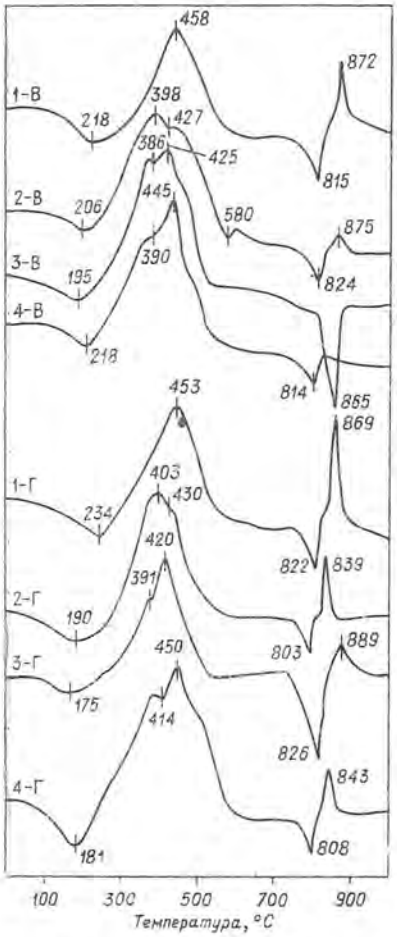
1 — шатурский клинкер; *2* — павлово-посадский клинкер; *3* — кировский клинкер; *4* — яхромский клинкер.

отличие объясняется разницей в микроструктуре этих клинкеров.

В запесоченных клинкерах с высоким значением силикатного модуля (шатурском и павлово-посадском)) клинкерные минералы сосредоточены в основном на периферии частиц и, благодаря формированию при преимущественно твердофазовых реакциях, имеют микрокристаллическое строение с размером отдельных кристалликов не более 2—3 *мк*. Все это обеспечивает возможность быстрой гидратации клинкерных минералов при твердении образцов.

Клинкеры с низким значением силикатного модуля (кировский и яхромский) относительно легкоплавки и содержат повышенное количество продуктов охлаждения расплава в виде стеклофазы и агрегатов клинкерных минералов, образовавшихся при кристаллизации из высокоосновного

расплава. При твердении таких клинкеров быстро гидратируются микрокристаллические выделения клинкерных минералов, возникшие в ходе твердофазных реакций. В то же время скрытокристаллические их выделения в стеклофазе практически не взаимодействуют с водой, поскольку пленки стеклофазы, окружающие частицы клинкерных минералов, при нормальном хранении и пропаривании гидролизуются очень медленно и сохраняют свое изолирующее действие до конца процесса твердения.



Автоклавная обработка способствует интенсивному гидролизу стеклофазы торфозольных клинкеров в щелочной среде и обеспечивает не только использование гидравлической активности стекла и аморфизованного глинистого вещества, но и вовлечение в процессы твердения скрытокристаллических выделений клинкерных минералов, «замурованных» в стеклофазе. Благодаря этому достигается увеличение прочности при сжатии (см. табл. 2), наиболее заметное у образцов из шатурского клинкера.

Термограммы образцов из клинкера без добавок характеризуются отсутствием эндотермического эффекта в интервале 500—560° С, что указывает на полное усвоение $Ca(OH)_2$ за цикл автоклавной обработки. При изучении образцов под микроскопом установлено, что основная масса новообразований имеет вид полупрозрач-

Рис. 2. Термограммы запаренных образцов из клинкера без добавок (В) и цемента оптимального состава (Г):

1 — шатурский клинкер (оптимальный состав 2); *2* — павлово-посадский клинкер (оптимальный состав 9); *3* — кировский клинкер (оптимальный состав 7); *4* — яхромский клинкер (оптимальный состав 10).

Примечание. Оптимальные составы цементов в процентах показаны в табл. 2.

ной изотропной (аморфной) гелевидной массы со светопреломлением в пределах 1,51—1,56. В гелевидном материале присутствуют редкие анизотропные включения, представленные удлиненными кристалликами размером до 2—3 *мк* со слабым двупреломлением (порядка 0,01—0,015) и довольно высоким рельефом (ориентировочное светопреломление в пределах 1,6—1,62). Относится эта фаза к высокоосновному гидросиликату кальция $C_2SH(A)$.

Кроме того, среди геля наблюдаются округлые изотропные зернышки гидрогранатов с поперечником не более 1—2 *мк*, выделяющиеся благодаря высокому светопреломлению. Гидрогранатов в образцах довольно много, в связи с чем на термограммах (рис. 2, кривые *2-В*, *3-В* и *4-В*) отмечены эндотермические эффекты их дегидратации при 386—427° С. Увеличение температуры максимума этого эффекта у образца из павлово-посадского клинкера до 427° С свидетельствует о повышенном содержании кремнезема в гидрогранатах в присутствии избытка кварца.

Характер гелевидной фазы образцов из клинкера без добавок существенно различается. При высоком содержании кварца (в шатурском и павлово-посадском клинкерах) гель представлен низкоосновными гидросиликатами кальция группы CSH (B) с составом C_5S_4Hn. Количество гидросиликатов кальция в образце из шатурского цемента значительно больше, в связи с чем и прочность его много выше (до 415 *кг/см²*). В образцах из низкокремнеземистых клинкеров (кировского и яхромского) гелевидная фаза состоит из гидросиликата C_2SH_2, в связи с чем на термограммах (рис. 2, кривые *3-В* и *4-В*) отсутствует экзотермический эффект кристаллизации метасиликата кальция в интервале температур 820—900° С.

Таким образом, пониженные прочностные показатели образцов из клинкера без добавок обусловлены либо недостатком свободных CaO+ $+Ca(OH)_2$ (павлово-посадский клинкер), либо недостатком свободного кремнезема (кировский и яхромский клинкеры).

Введение в состав торфозольного цемента измельченных добавок — негашеной извести, двуводного гипса или кварцевого песка, а также смесей перечисленных добавок — позволяет увеличить количество цементирующих новообразований и снизить их основность (в образцах на кировском и яхромском клинкере). Благодаря этому прочность образцов автоклавного твердения возрастает до 369—477 *кг/см²*, что обеспечивает возможность получения вибрированных мелкозернистых бетонов марок «400—500». Как видно из термограмм запаренных образцов оптимального состава (рис. 2, кривые *1-Г, 2-Г, 3-Г, 4-Г*), в них преобладают гелевидные низкоосновные гидросиликаты кальция с составом от CSH (на павлово-посадском клинкере) до C_4S_3Hn (на кировском цементе) и гидрогранаты.

Проведенные исследования позволяют рекомендовать введение в состав торфозольных цементов при помоле:

а) при высокоосновном составе клинкера ($Mg > 0{,}8$; содержание $CaO > >20\%$) — 20% кварцевого песка и 5% двуводного гипса;

б) при запесоченном клинкере ($M_{Si} > 3$) — от 10 до 20% негашеной извести и 5% двуводного гипса;

в) при высокожелезистом составе клинкера ($M_{Al} < 0{,}5$) — от 10 до 20% негашеной извести, 20% кварцевого песка и 5% двуводного гипса.

Изучение стойкости строительных изделий на торфозольном цементе производилось на автоклавном газобетоне из шатурского торфозольного цемента с объемным весом 700 *кг/м³*.

В табл. 3 приведены данные об изменении прочности и состава газобетона при карбонизации.

Таблица 3

Влияние карбонизации на свойства газобетона

Условия карбонизации образцов газобетона	Прочность при сжатии, *кг/см²*	Содержание, %		
		свободн. $Ca(OH)_2$	связанной SiO_2	CO_2
До карбонизации — свежезапаренный образец	45	следы	8,85	3,10
Карбонизация в естественных условиях хранения на воздухе при 20° С в течение 6 месяцев	47	нет	6,04	7,36
Искусственная карбонизация в среде CO_2 в течение 12 суток	42	нет	3,26	12,80
То же — в течение 24 суток	44	нет	3,10	13,20

Из приведенных данных видно, что ячеистый автоклавный бетон на торфозольном цементе обладает высокой воздухостойкостью и не обнаруживает снижения прочности в процессе карбонизации. Скорость карбонизации зависит от концентрации углекислоты и резко повышается при увеличении ее содержания в воздухе.

В результате карбонизации в цементирующем веществе кристаллизуется кальцит.

Преобладают мелкие (1—2 *мк*) неправильные кристаллики, равномерно распределенные в цементирующем гелевидном веществе. Значительно реже отмечаются изометричные более крупные кристаллики кальцита размером 5—10 *мк*. Судя по этим данным, кальцит возникает за счет замещения кремнекислоты на CO_2 не менее, чем в двух гидратных фазах.

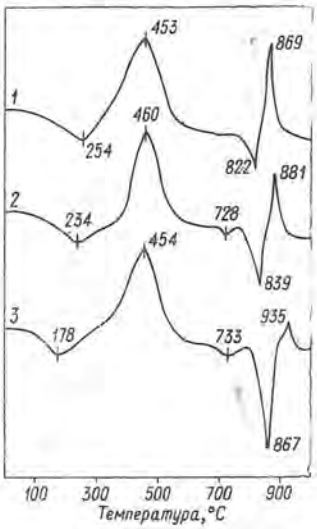


Рис. 3. Термограммы автоклавного ячеистого бетона на шатурском торфозольном цементе:

1 — непосредственно после автоклавной обработки; *2* — после 6-месячного воздушного хранения; *3* — после 24-суточной карбонизации в среде CO_2.

Об интенсивности процесса разложения гидросиликатов кальция можно судить по снижению содержания связанной SiO_2 (см. табл. 3) и по уменьшению величины экзотермического эффекта кристаллизации метасиликата кальция (рис. 3, кривые *2* и *3*). Однако этот процесс не идет до конца даже в условиях искусственной карбонизации в среде CO_2. Так, в образце 24-дневного возраста содержание CO_2 возросло на 10,1% (т. е. не более чем на 65—70% от возможного), а количество связанной SiO_2 уменьшилось всего на 5,75% (т. е. на 60%). Отмеченный факт может быть объяснен влиянием на скорость карбонизации состава и структуры гидросиликатов кальция, высокой устойчивостью гидроалюмосиликатов кальция (гидрогранатов) и возможностью возникновения в определенных условиях комплексных соединений типа карбосиликатов кальция.

Проведенные исследования позволяют рекомендовать торфозольный цемент для широкого применения в производстве теплоизоляционных и конструктивных бетонов автоклавного твердения, а также для изготовления мелких блоков и деталей в условиях пропаривания и естественного воздушно-влажного твердения.

Б. Н. ВИНОГРАДОВ

(Московский инженерно-строительный институт им. В. В. Куйбышева)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ОБЖИГЕ ИЗВЕСТИ В ПЕРЕСЫПНОЙ ШАХТНОЙ ПЕЧИ

Процессы клинкерообразования, происходящие при обжиге карбонатных пород в пересыпных шахтных печах, отличаются локальным распространением в участках контакта силикатного расплава зольной части топлива с известью. Следствием этого является неоднородность фазового состава и микроструктуры продуктов обжига, а также возможность появления инертных силикатов и алюмосиликатов кальция. Имеют определенное значение также различия в химическом составе и плавкости алюмосиликатного компонента.

Учитывая, что условия обжига в пересыпных печах существенно сказываются на технических свойствах получаемой извести [1], мы изучали модели реакций клинкерообразования при обжиге карбоната кальция совместно с зольной частью донецкого антрацита в интервале температур 800—1600°С, а также влияние этих реакций на характер кристаллизации окиси кальция.

Исследование проведено на примере мрамора Коелгинского месторождения (Средний Урал). Коелгинский мрамор имеет белый, местами светло-серый цвет и полнокристаллическое строение, характеризуемое среднезернистой структурой. Слагается он кристаллами кальцита изометричной формы с довольно ровными гранями и размерами от 0,1 до 0,4 *мм*. В породе имеются поры, обычно округлые, размером до 0,05 *мм*.

Химический состав мрамора (в %): SiO_2 — 0,06; Al_2O_3 — 0,29; Fe_2O_3 — нет; CaO — 55,57; MgO — 0,46; SO_3 — 0,02; п. п. п. — 43,68.

Минералогический состав (в %): кальцит — 97,5; доломит — 2,1; глинистое вещество — 0,4; удельный вес мрамора — 2,71, средний объемный вес — 2,66 *г/см*^{3}. Пористость колеблется от 1,10 до 3,31%.

Для создания расплава использовался топливный гранулированный шлак Московской ТЭЦ-11 от сжигания донецкого антрацита «АС». По составу этот шлак соответствовал зольной части топлива (антрацита), использующегося большинством известковых заводов европейской части СССР для получения извести в пересыпных шахтных печах.

Химический состав топливного шлака (в %): SiO_2 — 47,36; Al_2O_3 — 23,52; Fe_2O_3 + FeO — 18,12; CaO — 4,45; MgO — 1,75; SO_3 — 0,34; п. п. п.— 0,65. Силикатный модуль 1,14; глиноземный модуль 1,30.

Обжиг плиток мрамора с топливным шлаком, насыпанным в углубление на верхней плоскости плитки, осуществлялся в лабораторных печах в окислительной среде при температуре 800—1600°С. Продолжительность выдержки при максимальной температуре обжига составляла 3 часа. Охлажденные образцы изучались под бинокулярным микроскопом МБС-2.

Для плиток, обожженных при температуре 800—1300° С, характерно весьма слабое взаимодействие шлака и извести. Окись кальция, образовавшаяся в результате диссоциации кальцита, сохранила белый цвет. При обжиге до температуры 800—1100° С плавления шлака не отмечено. В образце, обжигавшемся при 1200° С, наблюдалось частичное плавление шлака, превратившегося в пористую спекшуюся массу темно-бурого цвета. При температуре 1300° С шлак расплавился, заполнил выемку в плитке мрамора и при охлаждении застыл в виде темно-бурого стекла.

При температуре 1400° С наблюдалось проникновение расплава в известь на глубину в несколько миллиметров. Внешний вид плиток, обожженных при температуре 1500 и 1600° С, резко изменился: основная часть извести приобрела темно-серый или черный цвет, лишь участки по периферии плитки, удаленные на 1,5—2 *см* от насыпанного шлака, сохранили белую окраску нормально обожженной извести.

Полученный в результате обжига материал исследовался под поляризационным микроскопом в прозрачных шлифах и иммерсионных препаратах. Шлифы готовились ориентированные перпендикулярно контакту расплава и окиси кальция [2].

При микроскопическом изучении образца низкотемпературного обжига (800° С) с гранулированным шлаком ТЭЦ-11 было установлено, что на границе шлака и кальцита возникают неопределимые тонкодисперсные анизотропные новообразования в виде тонкой каймы (до 3—5 *мк*).

Диссоциация кальцита способствует интенсификации твердофазовых реакций между окисью кальция и стеклофазой золы или шлака, благодаря чему толщина реакционной каймы возрастет до 10—12 *мк* (900—1100° С). Состав новообразований, ввиду их дисперсности, определен лишь приблизительно. Фаза с высокой интерференционной окраской и резким рельефом относится, по-видимому, к белиту $\beta - 2CaO \cdot SiO_2$. Слабо поляризующие кристаллики с низким рельефом могут быть идентифицированы как моноалюминат кальция и как алюмосиликат-геленит.

Плавление зольной части топлива, происходящее в интервале температур 1150—1250° С, приводит к увеличению толщины слоя новообразований на контакте силикатного расплава и частиц окиси кальция до 30—40 *мк* и росту кристаллических выделений в этом слое. Среди последних фиксируются только низкоосновные фазы — алюмосиликат кальция, анортит и метасиликаты кальция и железа (псевдоволластонит, пироксены). В небольшом количестве отмечаются непрозрачные коричневато-бурые новообразования, напоминающие двухкальциевый феррит.

Как известно [3], в системе $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ наиболее легкоплавкая эвтектика (1170°С) имеет состав 23,3% CaO, 14,7% Al_2O_3 и 62% SiO_2, т. е. является низкоосновной. Повышение содержания окиси кальция приводит к существенному возрастанию температуры плавления. В связи с этим на первом этапе взаимодействия расплава зольной части топлива и окиси кальция (температура 1200° С) в контактной зоне возникают фазы с пониженной основностью.

Образец, обжигавшийся при температуре 1300° С, характеризуется увеличенной до 0,1—0,15 *мм* толщиной контактной зоны и усложненным составом новообразований. Появляется четко выраженная зональность.

Окись кальция весьма тонкодисперсна, размер кристаллов не превышает 2—3 *мк*, т. е. соответствует размеру в образцах мрамора, обожженных при 1300° С без зольной части топлива. Таким образом, в интервале температур 800—1300° С зольная часть топлива практически не влияет на процесс перекристаллизации окиси кальция. Тонкий слой окиси кальция, примыкающий к расплаву, имеет бурый цвет и включает, по-видимому, субмикрокристаллические образования ферритов кальция.

Контактная зона окрашена в желтовато-оранжевый цвет и представлена прозрачным желтым стеклом, содержащим анизотропные кристаллики трех типов. Первые обладают прямым погасанием, двупреломлением до 0,012 и малым рельефом. Для них характерны Х-образные выделения, что позволяет уверенно отнести эти кристаллики к геленину. Размеры их не превышают 20—30 *мк*.

Выше кристаллизуются темно-желтые или коричневато-оранжевые удлиненные призмы размером до 0,03 и 0,07 *мм*. Эти кристаллы имеют высокий положительный рельеф, значительное двупреломление (до 0,025) и погасание, близкое к прямому. Судя по приведенным данным, указанная фаза обогащена окислами железа и относится к пироксенам. Наблюдаются удлиненные выделения анортита с размером до 30×6 *мк*.

Следующий слой содержит ориентированные игольчатые кристаллики толщиной в 1—2 *мк* при длине до 30—40 *мк*, растущие в сторону контакта с известью. По высокому двупреломлению и прямому погасанию они идентифицируются как псевдоволластонит.

Далее видна окисленная стеклофаза, образовавшаяся при плавлении топливного гранулированного шлака.

Полученные данные позволили установить, что основность контактных новообразований увеличивается по мере приближения к поверхности слоя окиси кальция, но при температуре 1300° С не наблюдается возникновения высокоосновных силикатов и, тем более, алюминатов кальция. Формирование контактной зоны при этой температуре происходит за счет растворения пограничных кристалликов окиси кальция в расплаве и последующей кристаллизации новообразований.

Проникновение расплава в пористую массу окиси кальция не имеет места, что свидетельствует о значительной вязкости расплава.

Обжиг при температуре 1400° С увеличил количество и изменил характер новообразований в образце мрамора, обожженного с гранулированным шлаком. Ширина контактной зоны возросла до 2—3 *мм* благодаря проникновению расплава в верхние слои окиси кальция. Образовалась структура, похожая на структуру пережженной извести [1], но с меньшим размером кристаллов CaO. Внутренние участки контактной зоны, примыкающие к неизмененной окиси кальция и имеющие толщину 1—1,5 *мм*, сложены изометричными кристалликами CaO размерами в 10—16 *мк*, окруженными тонкими пленками алюмоферритной фазы.

Следующий слой отличается присутствием кристаллов белита, приуроченных к трещинам между агрегатами кристаллов окиси кальция или к поверхности обжигаемого куска мрамора. Толщина этого слоя составляет 0,5—1 *мм*. Размер кристалликов окиси кальция в пределах этого слоя также равен 10—15 *мк*. Выше наблюдаются низкоосновные контактные новообразования, аналогичные фазам образца, обожженного при 1300° С, и описанные ранее.

При температуре 1500° С вязкость расплава зольной части топлива снижается еще больше и последний впитывается в слой извести на 1—2 *см*. В составе контактных новообразований таких образцов низкоосновные фазы уже полностью отсутствуют. Наблюдаются лишь крупные изометричные кристаллы окиси кальция с поперечником до 0,08 *мм*, окаймленные темной алюмоферритной фазой, и выделения силикатов кальция. Среди последних отмечается присутствие как белита, так и алита в виде призматических, хорошо образованных кристаллов.

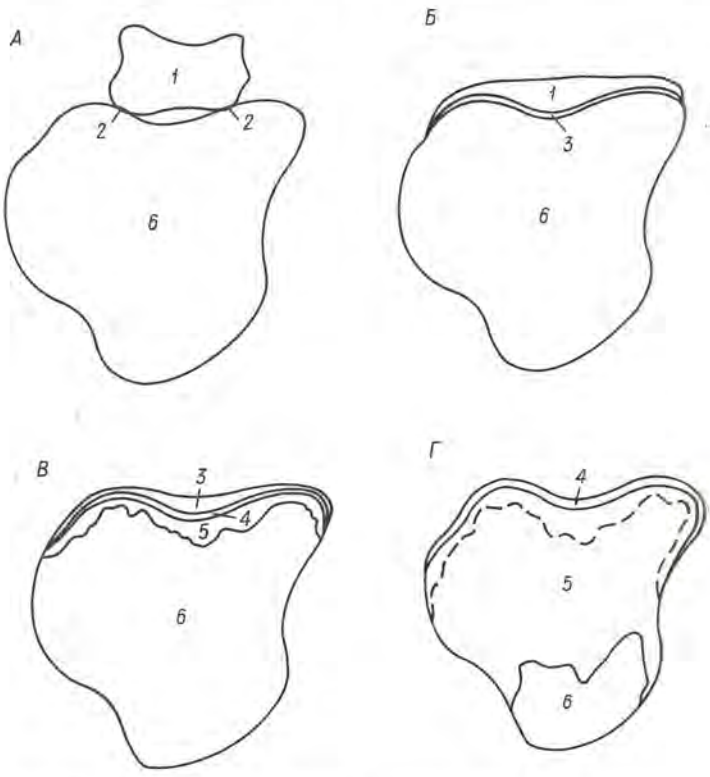
Белит сосредоточен на поверхности обжигаемого образца, слой его имеет толщину до 0,1—0,6 мм. Кристаллы белита имеют округлую изометричную форму, размеры до 0,06—0,1 *мм*, высокий рельеф и значительное двупреломление (до 0,016). На разрезе поверхностной зоны в образце

мрамора, обжигавшемся с топливным гранулированным шлаком при температуре 1500° С, виден слой из кристаллов белита, связанных темной алюмоферритной фазой.

В центре наблюдаются темно-серые, светло-серые призматические кристаллы алита размером до 0,1—0,15 *мм*. Для кристаллов алита характерно малое двупреломление (до 0,006) и серые цвета интерференции, наличие (хотя и не всегда) четких ограничений, присутствие в центральных частях кристаллов реликтов белита, выделяющихся благодаря высокому двупреломлению.

В нижней части видны серые изометричные кристаллики окиси кальция с поперечником до 0,04 *мм*.

Таким образом, характерной чертой описанного образца является присутствие алита и сильная перекристаллизация окиси кальция, размеры кристаллов которой достигают 0,08 *мм*. От промышленной пережженной извести [1] образец, обожженный при 1500° С, отличается немного меньшим максимальным размером кристаллов CaO (80 *мк* против 150 *мк*) и присутствием алита.



Схемы контактных реакций зольной части топлива с окисью кальция при температурах на контакте: А — 900—1100° С; Б — 1200—1300° С; В — 1400° С; Г — 1500—1600° С:

1 — зольная часть топлива в виде твердого остатка (900—1100° С) или кислого расплава (1200—1300° С); *2* — продукты контактного взаимодействия в твердой фазе (белит и алюмосиликаты кальция); *3* — низкоосновный расплав и продукты его кристаллизации (псевдоволластонит, пироксены, анортит, геленит); *4* — зона кристаллизации белита; *5* — зона интенсивной перекристаллиаации окиси кальция под воздействием жидкой фазы (расплава алюморферритов кальция). Пунктиром показана нижняя граница распространения силикатов кальция (алита и белита) среди окиси кальция; *6* — нормально обожженная окись кальция.

Проверка иммерсионным методом величин светопреломления клинкерных минералов показала, что белит характеризуется значениями светопреломления: $Ng = 1{,}733 \pm 0{,}003$; $Np = 1{,}718 \pm 0{,}003$ и двупреломлением до 0,018.

Кристаллы алита имеют двупреломление 0,006 при следующих величинах светопреломления: $Ng = 1{,}722 \pm 0{,}003$; $Np = 1{,}716 \pm 0{,}003$.

Алюмоферритная фаза анизотропна, обладает чрезвычайно высоким рельефом и отражательной способностью около 10%, благодаря чему в полированном шлифе кажется более светлой, чем окись кальция.

Дальнейшее увеличение температуры обжига образцов мрамора с топливным гранулированным шлаком до 1600°С не меняет фазового состава новообразований, но сопровождается еще большим укрупнением кристаллов окиси кальция, размер которых возрастает до 0,15 *мм*.

На рисунке приводятся схемы, иллюстрирующие зональность в исследованных образцах.

Взаимодействие обжигаемой карбонатной породы с железистой зольной частью топлива в интервале до 1300° С осуществляется по контакту путем твердофазовых реакций или растворения окиси кальция в расплаве. Перекристаллизации окиси кальция при этом не происходит.

Начиная с температуры 1350—1400°С, вязкость силикатного расплава зольной части топлива существенно снижается, и он приобретает способность проникать в пористые куски окиси кальция на глубину от 0,1 *мм* до нескольких сантиметров, увеличивающуюся по мере уменьшения вязкости расплава (т. е. с ростом температуры обжига). При этом быстро возрастает площадь контактов расплава и частиц окиси кальция, а также скорость растворения CaO и основность расплава. Насыщение расплава окисью кальция сопровождается кристаллизацией наименее растворимого соединения — ортосиликата кальция $\beta - 2CaO \cdot SiO_2$ в виде округлых зерен с поперечником 0,02—0,2 *мм*, приуроченных к поверхностным зонам и трещинам в образцах. Освобожденный от основной части кремнезема кальциево-алюмоферритный расплав обладает меньшей вязкостью, малым углом смачивания и повышенным поверхностным натяжением. Поэтому он легко проникает в промежутки между кристаллами CaO, обволакивая их и способствуя сближению. Укрупнение кристаллов окиси кальция происходит вследствие различия в растворимости кристаллов разной величины. Последнее обусловливает зависимость переноса вещества с поверхности мелких кристаллов к более крупным. Выжимание же расплава из промежутков между кристаллами при их росте приводит к уменьшению объема — спеканию и проникновению расплава в более глубокие зоны кусков извести.

При охлаждении кальциево-алюмоферритный расплав образует окрашенные анизотропные пленки между округлыми кристаллами окиси кальция. Толщина пленок обычно не превышает 2—5 *мк*.

Степень перекристаллизации окиси кальция под воздействием расплава зольной части топлива зависит от температуры обжига. Максимальный размер кристаллов CaO в исследованных образцах достигает (при одинаковой продолжительности обжига в 3 *час*):

а) при температуре 1400°С — 15—16 *мк*;
б) „ 1500°С — 80 *мк*;
в) „ 1600° С — 150 *мк*.

В поверхностных зонах, в результате взаимодействия насыщенного окисью кальция расплава и $\beta - 2CaO \cdot SiO_2$ при температурах 1500° С и выше, возникают хорошо образованные гексагональные кристаллы трехкальциевого силиката $3CaO \cdot SiO_2$.

Характер окружающих фаз также влияет, хотя и в меньшей степени,

на процесс перекристаллизации окиси кальция. Отмечено, что образование алита приводит к некоторому уменьшению размера прилегающих кристаллов окиси кальция. Так, для образца, обожженного при 1500° С, такое уменьшение достигает 23—30% (в зоне развития алита максимальный размер кристаллов CaO не превышает 50—55 *мк*). Это может быть объяснено существенным снижением концентрации окиси кальция в алюмоферритном расплаве благодаря энергичному связыванию CaO алитом, образующимся за счет белита.

Ориентировочный расчет показывает, что присадка зольной части топлива в количестве 4% от веса извести может привести к образованию в интервале 1400—1600° С 10—12% клинкерных минералов — алита, белита и алюмоферритов кальция, а также 20—50% крупнокристаллической медленногасящейся (так называемой «пережженной») извести.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Волженский, Б. Н. Виноградов. Состав пережженной извести и причины пережога. «Строительные материалы», 1961, № 6.
2. Б. Н. Виноградов, Н. К. Шлепова. Изготовление прозрачных и полированных шлифов из новых строительных материалов. Тр. ВНИИНСМ АСиА СССР, № 4, 1961.
3. Д. С. Белянкин, Б. В. Лапин, Н. А. Торопов. Физико-химические системы силикатной технологии. М., Промстройиздат, 1954.

ШЛАКИ, ШЛАМЫ И ОТХОДЫ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

А. В. ВОЛЖЕНСКИЙ, Б. Н. ВИНОГРАДОВ, К. В. ГЛАДКИХ, К. Б. ФРЕЙДИН

(Московский инженерно-строительный институт им. В. В. Куйбышева)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОПЛИВНЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ШЛАКОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СПЕЦИАЛЬНЫХ ЦЕМЕНТОВ

Для обеспечения долговечности гидротехнических сооружений необходимо применение специальных цементов, обладающих пониженным тепловыделением при твердении и хорошо противостоящих сульфатной коррозии.

Решить задачу выпуска низкотермичных и сульфатостойких цементов можно путем изготовления клинкеров соответствующего химико-минералогического состава или введением в состав цементов различных добавок: пуццолан, доменных гранулированных шлаков, золуноса тепловых электростанций и др.

Изыскание новых местных видов добавок к цементам с целью снижения их экзотермии и повышения сульфатостойкости привлекает внимание исследователей. Особенно актуальна эта проблема для Сибири, где мало разведанных природных активных минеральных добавок, заводы-поставщики доменных гранулированных шлаков находятся на большом расстоянии от цементных заводов, а зола тепловых электростанций иногда не может быть использована из-за некоторых отрицательных свойств, таких как повышенная водопотребность, наличие в ее составе невыгоревших органических веществ, свободной медленно гасящейся окиси кальция и магния и др.

В последние годы на кафедре технологии вяжущих веществ и бетонов МИСИ им. В. В. Куйбышева были проведены исследования, посвященные вопросам использования топливных гранулированных шлаков сибирских электростанций в качестве одного из компонентов клинкерных вяжущих, обладающих пониженным тепловыделением и достаточной сульфатостойкостью.

Были изучены шлакопортланд-цементы, приготовленные на основе клинкера Красноярского цементного завода, и топливных гранулированных шлаков Назаровской и Томь-Усинской ГРЭС. В клинкере содержалось C_3S—48,8%, C_3A — 7,0%.

Топливные гранулированные шлаки Назаровской и Томь-Усинской ГРЭС получаются при сжигании в пылевидном состоянии углей Канско-Ачинского и Кузнецкого бассейнов в топках с жидким шлакоудалением. В таких топках минеральная часть углей плавится и при выходе из топочного пространства охлаждается водой. Благодаря этому расплав превращается в стекло и образующийся шлак приобретает форму гра-

нул с размерами 0,5—20 *мм*. Для химического состава шлака Назаровской ГРЭС характерно относительно высокое содержание CaO (до 32%), суммарное количество кремнезема и глинозема находится в пределах 55—60%. Шлак Томь-Усинской ГРЭС содержит до 90% $SiO_2 + Al_2O_3$ и не более 3% CaO. Таким образом, эти шлаки можно отнести к сверхкислым силикатным стеклам, что предопределяет наличие у них пуццоланических свойств. Изучение активности топливных гранулированных шлаков производилось по методике ГОСТа 6269—63 («Активные минеральные добавки к вяжущим веществам»). Пригодность шлаков для получения сульфатостойких цементов определялась методом расширения согласно Приложению I ГОСТа 6269—63. В результате этих предварительных исследований было установлено, что топливные гранулированные шлаки могут рассматриваться как активные минеральные добавки для производства сульфатостойких цементов.

При выборе оптимального состава цементов с топливными гранулированными шлаками производилось испытание на прочность растворных образцов пластичной консистенции из цементов совместного помола клинкера и шлаков до удельной поверхности в 3000 *см²/г*. Для сравнения применялся шлакопортланд-цемент на гранулированном доменном шлаке Новокузнецкого металлургического комбината, который используется на строительстве Красноярской ГЭС (состав шлакопортланд-цемента: клинкер — 60%, шлак 40%). В исследованные цементы добавлялся двуводный гипс в количестве 5% от веса вяжущего. За оптимальный был принят состав цементов с 40% топливного гранулированного шлака, при котором прочность растворных образцов, изготовленных и испытанных согласно ГОСТу 310—60 («Цементы. Методы физических и механических испытаний»), не уступала соответствующим характеристикам образцов на шлакопортланд-цементе с доменным гранулированным шлаком. При этом водопотребность теста нормальной густоты и сроки схватывания остались почти без изменений по сравнению с характеристиками чисто клинкерного портланд-цемента (табл. 1). Изучение под микроскопом и седиментационный анализ шлакопортланд-цементов опти-

Таблица 1

Изменение физико-механических характеристик цементов во времени

Вид цемента	Уд. поверхн. *см²/г* по Товарову	Норм. густота, %	Сроки схватывания *ч — мин*		Растворы, В/Ц = 0,4, твердение в нормальн. условиях									
					предел прочности, *кг/см²*									
					при изгибе через					при сжатии через				
			начало	конец	7 сут.	28 сут.	90 сут.	180 сут.	1 год	7 сут.	28 сут.	90 сут.	180 сут.	1 год
Чистоклинкерный портланд-цемент	3000	25	3—15	5—50	41	52	56	60	62	228	320	370	417	435
Шлакопортланд-цемент на дом. граншлаке (60 : 40%)	3000	25	3—20	5—40	30	40	53	58	60	112	220	340	400	430
	3000	25	3—50	6—50	33	42	53	59	62	157	245	355	404	436
Шлакопортланд-цемент на шлаке Назаровской ГРЭС (60 : 40%)	4000	27	3—00	5—50	37	48	57	61	65	185	271	366	410	439
	3000	25,5	3—50	6—45	33	40	51	50	60	150	224	355	382	410
Шлакопортланд-цемент на шлаке Томь-Усинской ГРЭС (60 : 40%)	4000	27,5	3—10	6—00	36	46	55	60	63	179	250	348	370	415

мального состава показали, что их клинкерная часть характеризуется высокой дисперсностью с преобладанием фракций менее 10 *мк*, а шлаковая составляющая представлена, в основном, фракциями от 15 до 200 *мк*. Это объясняется пониженной размалываемостью шлаков, в силу чего они служили абразивом при совместном помоле с клинкером. Большая тонкость помола клинкера позволяет полнее использовать его вяжущие свойства, что в сочетании с активностью самих шлаков и правильной гранулометрией вяжущих позволяет получить плотный, прочный цементный камень.

При твердении образцов $4 \times 4 \times 16$ *см* из раствора пластичной консистенции состава 1 : 3 с нормальным вольским песком (ГОСТ 310—60) в нормальных условиях отмечалось отставание в прочности от образцов на чистоклинкерном портланд-цементе (см. табл. 1) в начальные сроки твердения (7—28 суток). Однако полученные показатели не уступали характеристикам образцов на шлакопортланд-цементе с доменным гранулированным шлаком в одинаковом возрасте. К 6-месячному возрасту прочность образцов на цементах с топливными гранулированными шлаками мало отличалась от прочности портланд-цемента и шлакопортланд-цемента на доменном гранулированном шлаке, при одинаковой тонкости помола. К 12 месяцам прочность выравнивается и составляет 410—436 *кг/см*^{2}.

Физико-химические исследования затвердевших образцов, выполненные с применением петрографического, химического, термографического и рентгеноструктурного методов анализа, позволили установить существенные различия в скорости процессов гидратации и составе продуктов твердения чистоклинкерного цемента, шлакопортланд-цементов на доменном и топливных граншлаках.

Образцы на портланд-цементе гидратируются наиболее энергично и, соответственно, быстро набирают прочность. При этом образуется плотное цементирующее вещество из тонкокристаллической гидроокиси кальция и субмикрокристаллического гидросиликата кальция C_2SH_2. В меньшем количестве возникают пластинчатый гидроалюминат кальция C_4AH_{13} и гелевидные гидросульфоалюминаты кальция. Процесс твердения портланд-цемента затухает к трем месяцам, т. е. к моменту полной гидратации мелких фракций клинкера (<20 *мк*). Цементный камень портланд-цемента характеризуется максимальным содержанием свободной $Ca(OH)_2$ и наиболее высокой основностью гидросиликатов и гидроалюминатов кальция.

Шлакопортланд-цемент на доменном шлаке содержит всего 60% клинкерных частиц. Благодаря этому в первые семь дней твердения образуется значительно меньше гидратных новообразований, чем в образце на портланд-цементе; цементирующее вещество имеет меньшую прочность. Соответственно эти образцы содержат и меньше несвязанной $Ca(OH)_2$. В последующем, наряду с продолжающейся гидратацией клинкера, наблюдается интенсивное вовлечение в процесс твердения стеклофазы доменного шлака, реагирующей с гидроокисью кальция с образованием субмикрокристаллических гидросиликатов кальция и гидрогеленита, мелкие призмы которого наблюдаются на контакте частиц шлака с цементным камнем.

Наиболее активно этот процесс протекает в период от 7 до 90 суток твердения и сопровождается интенсивным ростом прочности, которая к одному году достигает прочности образцов из чистого портландцемента. Таким образом, особенностью образцов из шлакопортланд-цемента на доменном гранулированном шлаке является пониженное содержание $Ca(OH)_2$ при относительно высокой основности гидросиликатов

кальция и связывании частиц глинозема не в гидроалюминаты кальция, а в гидрогеленит.

Шлакопортланд-цементы на топливных гранулированных шлаках нормального помола содержат такое же количество клинкера (60%), как и цемент на доменном шлаке, но характеризуются повышенным содержанием тонкой фракции (<10 *мк*) и большой удельной поверхностью клинкерных частиц. Поэтому в первые дни твердения (до семи суток) такие цементы гидратируются быстрее и более полно, чем шлакопортланд-цемент на доменном гранулированном шлаке, выделяя 4—5% свободной гидроокиси кальция, т. е. значительно меньше, чем у портланд-цемента, но несколько больше, чем у цемента с доменным гранулированным шлаком. Прочность при сжатии растворных образцов находится в пределах 150—158 *кг/см*^{2}.

Дальнейшее твердение (28 суток и более) развивается как за счет продолжения гидратации клинкерных частиц, так и за счет взаимодействия гидроокиси кальция со стеклофазой гранулированных топливных шлаков. Интенсивность усвоения гидроокиси кальция добавками гранулированных топливных шлаков зависит от химического состава стеклофазы. Более активное кислое алюмосиликатное стекло томь-усинского шлака, образует при взаимодействии с окисью кальция низкоосновные гидросиликаты кальция группы CSH(B) с примесью пластинчатого гидросиликата $C_2SH(A)$ и гидрогеленита. Заметно меньшим поглощением гидроокиси кальция характеризуется более основное кремнеземистое стекло назаровского шлака, за счет которого возникают гидросиликаты кальция C_2SH_2 и CSH(B). Образования гидрогеленита в образцах с назаровским шлаком не наблюдалось.

Увеличение тонкости помола шлакопортланд-цементов на топливных гранулированных шлаках до удельной поверхности 4000 *см*^{2}*/г* не изменяет характера процессов их твердения, но существенно ускоряет как гидратацию клинкерных минералов с отщеплением свободной $Ca(OH)_2$, так и связывание гидроокиси кальция при взаимодействии со стеклофазой шлаков. Таким образом, характерной особенностью цементирующего вещества образцов из шлакопортланд-цементов на топливных гранулированных шлаках являются пониженная основность гидросиликатов кальция, среди которых преобладают волокнистые группы CSH(B) состава C_4S_3Hn, и присутствие гидрогеленита при повышенном содержании глинозема в шлаковом стекле, а также пониженное содержание гидроокиси кальция. Все это предопределяет повышенную по сравнению с портланд-цементом и шлакопортланд-цементом на доменном гранулированном шлаке стойкость цементов с топливными гранулированными шлаками к сульфатной коррозии.

Сульфатостойкость цементов изучалась на растворных образцах 4 × 4 × 16 *см*, изготовленных по методике ГОСТа 310—60. Часть образцов 28-суточного возраста помещалась в раствор сульфата натрия с концентрацией 10 *г/л* SO_4'', часть — в раствор сернокислого магния, содержащего 30 *г/л* SO_4''. Для сравнения соответствующее количество образцов оставлялось твердеть в нормальных условиях. Концентрация растворов принята согласно «Указаниям по определению коррозионной стойкости цементов и бетонов», разработанным в лаборатории бетона ВНИИГ им. Б. Е. Веденеева. По истечении одного, трех и шести месяцев выдерживания в сульфатных растворах и в нормальных условиях образцы испытывались на изгиб, резонансным способом определялся динамический модуль их упругости. Соотношение прочностей при изгибе образцов, находившихся в агрессивной среде и в воде в течение шести месяцев, так называемый коэффициент стойкости KC_6 характе-

ризует изменение прочностных характеристик цементов во времени, а изменение динамического модуля упругости служит качественным показателем наличия деструктивных процессов, протекающих в цементном камне под влиянием сульфоалюминатно-гипсовой и магнезиально-гипсовой коррозии. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Данные табл. 2 и изменения величины динамического модуля упругости свидетельствуют о благоприятном влиянии топливных гранулированных шлаков на сульфатостойкость цемента в условиях, воспроизводивших сульфоалюминатно-гипсовую коррозию (раствор Na_2SO_4).

Таблица 2

Результаты испытания образцов на сульфатостойкость

Вид цемента	Уд. поверхн. ($см^2/г$) по Товарову	Начальная прочность при изгибе ($кг/см^2$) после 28 сут. нормального твердения	Хранение в воде прочн. при изгибе, $кг/см^2$, через			Хран. в раств. Na_2SO_4 (10 $г/л$ SO_4'')				Хран. в раств. $4MgSO_4$ (30 $г/л$ SO_4'')			
			1 мес.	3 мес.	6 мес.	Прочность при изгибе (в $кг/см^2$), через			$КС_6$	Прочность при изгибе (в $кг/см^2$), через			$КС_6$
						1 мес.	3 мес.	6 мес.		1 мес.	3 мес.	6 мес.	
Чистоклинкерный портланд-цемент	3000	51	54	57	60	55	49	36	0,60	29	23	0	0
Шлакопортланд-цемент на дом. граншлаке (60 : 40%)	3000	41	50	55	58	50	47	41	0,71	20	13	0	0
	3000	44	50	56	59	40	48	50	0,85	24	10	0	0,15
Шлакопортланд-цемент на шлаке Назаровской ГРЭС (60 : 40%)	4000	48	54	58	62	46	48	49	0,80	27	16	5	0,13
	3000	42	49	54	57	37	52	59	1,02	37	36	35	0,41
Шлакопортланд-цемент на шлаке Томь-Усинской ГРЭС (60 : 40%)	4000	47	52	58	60	44	51	54	0,90	39	33	30	0,35

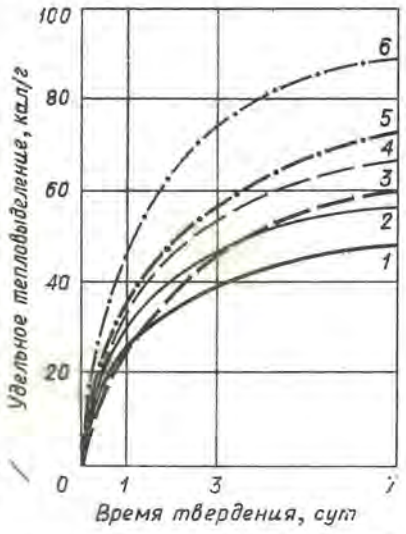
Коэффициент стойкости $КС_6$ шлакопортланд-цементов с топливными граншлаками близок к единице и превышает эту величину, в то время как $КС_6$ для клинкерного портланд-цемента равен 0,6.

Следует отметить некоторое снижение прочности образцов к 1 месяцу хранения в растворе сульфата натрия и последующее нарастание к шести месяцам ее до величины, превышающей начальную. Временное снижение прочности образцов в начальный период твердения объясняется развитием деструктивных процессов при кристаллизации гидросульфоалюминатов кальция.

В дальнейшем взаимодействие гидроокиси кальция с кремнеземом шлакового стекла интенсифицируется, в цементном камне образуются низкоосновные гидросиликаты кальция и гидрогеленит, и снижается концентрация CaO в жидкой фазе. Создаются условия, когда образование и кристаллизация сульфоалюмината кальция прекращаются. Начинается образование низкосульфатной формы гидросульфоалюминатов кальция, что вместе с кристаллизацией гидросиликатов кальция и гидрогеленита приводит к уплотнению и упрочнению цементного камня. При хранении образцов в сульфатном растворе более шести месяцев прогрессирующего характера явлений коррозии не отмечалось.

В растворе сульфата магния ни один цемент не показал удовлетворительной стойкости, т. е. коэффициент стойкости более 0,8. Относительно лучшие результаты получены при использовании цемента со шлаком Томь-Усинской ГРЭС. Коэффициент стойкости $КС_6$ для шлакопорт-

ланд-цемента на этом шлаке составляет 0,4, в то время как для шлакопортланд-цемента на шлаке Назаровской ГРЭС он равняется всего 0,15. Лучшая сопротивляемость воздействию раствора $MgSO_4$ шлакопортланд-цемента на топливном граншлаке Томь-Усинской ГРЭС (по сравнению с клинкерным цементом и шлакопортланд-цементом из доменного граншлака и топливного шлака Назаровской ГРЭС) объясняется меньшей основностью гидросиликатов кальция цементирующего вещества и пониженным содержанием гидроалюмината кальция C_4AH_{13}. В образце из цемента с томь-усинским шлаком при воздействии $MgSO_4$ наблюдалось выделение большого количества аморфной кремнекислоты, затрудняющей проникновение агрессивного раствора к внутренним зонам цементного камня и тем самым препятствующей разрушению образцов. В общем случае сульфатостойкость цементов при увеличении тонкости помола несколько снижается. Таким образом, топливные граншлаки Томь-Усинской и, в меньшей степени, Назаровской ГРЭС заметно повышают сульфатостойкость цементов.



Удельное тепловыделение цементов: *1* — шлакопортланд-цемент на топливных гранулированных шлаках (S = 3000 $см^2/г$); *2* — то же (S = 4000 $см^2/г$); *3* — шлакопортланд-цемент на новокузнецком доменном гранулированном шлаке (S = 3000 $см^2/г$); *4* — то же (S = 4000 $см^2/г$); *5* — чистоклинкерный портланд-цемент (S = 3000 $см^2/г$); *6* — то же (S = 4000 $см^2/г$).

Наряду с этим существенное разбавление клинкерной части шлаками позволяет значительно снизить экзотермию цементов. Изучение влияния топливных гранулированных шлаков на удельное тепловыделение цементов производилось путем замера температуры цементного раствора при твердении его в изометрических условиях. Как видно на рисунке, удельное тепловыделение шлакопортланд-цементов на обоих шлаках примерно одинаково и составляет 40 и 47 *кал/г* через трое и семь суток твердения, что на 15 и 20% меньше таких же показателей для шлакопортланд-цемента на доменном гранулированном шлаке и на 30 и 35% меньше для чистоклинкерного цемента. Динамика тепловыделения изученных цементов несколько замедлена по сравнению с экзотермией сравниваемых цементов.

Повышение дисперсности шлакопортланд-цементов на топливных гранулированных шлаках до удельной поверхности в 4000 $см^2/г$ приводит к возрастанию тепловыделения на 15—16% к 3- и 7-суточному сроку твердения.

Для решения вопроса о наиболее эффективном виде гидротехнического бетона, где можно было бы использовать цементы с такими важными свойствами, как сульфатостойкость и пониженная экзотермия, необходимо знать морозо- и воздухостойкость шлакопортланд-цементов, а также предельную растяжимость бетонов.

Морозо- и воздухостойкость цементов изучалась на растворных образцах с размерами 4×4×16 *см*, изготовленных по методике ГОСТа 310—60. После 28 суток твердения в нормальных условиях одна часть образцов увлажнялась и высушивалась при 105° С, другая — замораживалась и оттаивалась. В табл. 3. приведены результаты испытаний на воздухо- и морозостойкость.

Циклические воздействия увлажнения и высушивания, замораживания и оттаивания приводят к нарушениям структуры цементного камня и к снижению прочностных показателей.

50 циклов увлажнения и высушивания не отражаются на прочности образцов. После 100 циклов образцы потрескались с поверхности, в некоторых случаях отмечалось выкрашивание и вес их снизился на 5%, а прочность при изгибе уменьшилась на 10—15%. Что касается морозостойкости, то у шлакопортланд-цементов на топливных гранулированных шлаках она ниже, чем у портланд-цемента. После 50 циклов прочность образцов на цементе с топливным гранулированным шлаком понизилась на 10—15%, а после 100 циклов — на 20—50% по сравнению с начальными прочностными характеристиками, в то время как образцы на портланд-цементе после 100 циклов не изменили своих показателей.

Таблица 3

Изменение прочностных показателей образцов 4×4×16 *см* при периодическом увлажнении и высушивании, замораживании и оттаивании

Вид цемента	Прочность *кг/см²* после твердения в норм. услов. в теч. 28 суток		Переменное увлажнение и высушивание				Переменное замораживание и оттаивание			
			Прочность, *кг/см²*				Прочность, *кг/см²*			
	при изгибе	при сжатии	при изгибе		при сжатии		при изгибе		при сжатии	
			количество циклов							
			50	100	50	100	50	100	50	100
Чистоклинкерный портланд-цемент	51	317	52	49	335	326	53	51	328	320
Шлакопортланд-цемент на дом. граншлаке (60 : 40%)	41	223	42	37	230	225	39	30	207	185
Шлакопортланд-цемент на шлаке Назаровской ГРЭС (60 : 40%)	44	240	44	40	245	236	38	32	216	190
Шлакопортланд-цемент на шлаке Томь-Усинской ГРЭС (60 : 40%)	42	220	42	38	224	222	32	20	175	132

Следует отметить более низкую морозостойкость шлакопортланд-цемента на шлаке Томь-Усинской ГРЭС, что связано с повышенным содержанием в цементном камне низкоосновных гидросиликатов кальция. Морозостойкость цемента со шлаком Назаровской ГРЭС не отличалась от морозостойкости шлакопортланд-цемента с доменным гранулированным шлаком.

На общем снижении морозостойкости шлакопортланд-цементов сказываются отрицательные последствия уменьшения количества в цементах. В раннем возрасте (28 суток), когда на цементный камень начинают воздействовать замораживание и оттаивание, шлаковые частицы еще слабо сцеплены с продуктами гидратации клинкера и между собой и деструктивные процессы снижают прочность образцов. Испытания на морозостойкость образцов 3-месячного возраста подтвердили положительное влияние лучшей связи между собой компонентов цементного камня. После 100 циклов переменного замораживания и оттаивания прочностные характеристики образцов снизились всего на 15 — 20% по сравнению с начальными.

Увеличение дисперсности не нарушает общую картину стойкости цементов с топливными гранулированными шлаками к воздействию пе-

ременного увлажнения и высушивания, замораживания и оттаивания.

Таким образом, проведенные исследования шлакопортланд-цементов на топливных гранулированных шлаках показывают, что они отличаются от чистоклинкерного цемента и шлакопортланд-цемента на доменном шлаке повышенной сульфатостойкостью и пониженными экзотермией и морозостойкостью. С учетом последнего обстоятельства, эти цементы могут быть применены в гидротехническом строительстве для производства бетонов, к которым не предъявляется особых требований по морозостойкости, в частности для бетона внутренней зоны плотины ГЭС. Изучение свойств такого бетона на цементах с топливными гранулированными шлаками показало полную пригодность его для укладки в плотину ГЭС. Результаты лабораторных исследований были подтверждены испытаниями опытной партии цемента со шлаком Назаровской ГРЭС и бетона на этом цементе.

Таким образом, установлена пригодность топливных грунулированных шлаков сибирских ГРЭС для производства специальных цементов.

Ежегодные отходы в виде топливных гранулированных шлаков на Назаровской и Томь-Усинской ГРЭС составляют 500—600 тыс. *т*. Использование их даст большой экономический эффект. Применение шлака Назаровской ГРЭС для производства цемента на Красноярском цементном заводе покроет острый дефицит в шлаке, позволит отказаться от дорогостоящего привозного, новокузнецкого доменного гранулированного шлака и тем самым ежегодно сэкономить лишь на транспортных расходах до 300 тыс. руб. В связи со строительством сверхмощных итатских тепловых электростанций, работающих на углях Канско-Ачинского бассейна, и других электростанций выход топливных гранулированных шлаков составит миллионы тонн. Их можно и нужно использовать в качестве сырья для производства специальных цементов.

В. З. ВЕРШИНИНА

(*Строительно-дорожный институт, г. Усть-Каменогорск*)

ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА ИЗ ШЛАКОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

На предприятиях цветной металлургии Алтая скопилось огромное количество шлаков, которые в недалеком будущем могут явиться важным сырьевым источником для получения вяжущих веществ и других строительных материалов. Но предварительно необходимо извлечь содержащиеся в них цветные и редкие металлы. Кроме того, они богаты соединениями железа (более 30% Fe).

Сотрудниками бывшего Алтайского горно-металлургического научно-исследовательского института АН Каз. ССР совместно с работниками производства разработана технология комплексной переработки шлаков, позволяющая извлекать из них все ценные составляющие. На опытно-промышленной электропечи Лениногорского свинцового завода были получены шлаки как кислого, так и основного характера.

Для изучения возможности использования шлаков с целью получения вяжущих веществ нами исследовался шлак следующего химического состава (в вес. %): SiO_2 — 31,0; CaO — 45,1; MgO — 5,8; Al_2O_3 — 8,1; Na_2O+K_2O — 1,2; FeO — 1,3; S — 1,4. Модуль основности Мо=1,23.

По содержанию глинозема (индекс активности (Ма) превышает 0,25, содержание серы не более 1,5%) исследуемый шлак вполне отвечает требованиям, изложенным в указаниях по производству местных вяжущих веществ [1].

Шлак не подвержен железистому, известняковому и силикатному распаду. Проверка устойчивости шлака проводилась по известным методикам. После соответствующих испытаний в нем не обнаружено признаков разрушения.

Методика опытов по получению вяжущих веществ сводилась к следующему. Шлак в виде кусков размером 10—70 *мм* измельчался в щековой дробилке, а затем в шаровой мельнице до остатка на сите 4900 *отв/см*^{2} — 8—10%. Через сито 900 *отв/см*^{2} измельченный материал проходил полностью.

Испытание вяжущих веществ на основе шлака проводилось на растворах жесткой и пластичной консистенций состава 1 : 3 (вяжущее : песок).

Шлак исследовался на получение шлакопортланд-цемента, шлаковых и известково-шлаковых вяжущих. В последнем случае для повышения активности шлака вводились добавки-активизаторы (портланд-цемент, известь, гипс или хлористый кальций).

Вяжущие материалы твердели в различных условиях: в нормальных (28 дней), при пропарке (16 *ч* при температуре 90°) и при запарке в автоклаве (по режиму 5+8+2 *ч* и температуре 175°).

Испытывались образцы в виде кубов размерами 7,07×7,07×7,07 *см*. Для приготовления образцов использовался вольский песок. Через сутки с момента изготовления кубы освобождались из форм и производилась их пропарка в опытной пропарочной камере Усть-Каменогорского завода сборного бетона и железобетона и запарка в опытном автоклаве. Образцы, подвергавшиеся испытанию через 28 суток, хранились в течение 7 суток во влажном пространстве и 21 сутки в воде. Активность шлака без добавок-активизаторов через 28 суток равнялась 105 *кг/см*^{2}.

Для получения известково-шлаковых вяжущих применялась известь-пушонка с содержанием активных CaO и MgO 54,5%. Тонкость помола характеризовалась остатком на сите 4900 *отв/см*^{2} — 10—12%, через сито 900 *отв/см*^{2} материал проходил полностью. Гипс использовался двуводный (содержание $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — 93%), размолотый до величины остатка на сите 4900 *отв/см*^{2} — 9%, и полуводный, такой же тонкости помола.

Во всех опытах с цементом использовался портланд-цемент Семипалатинского завода марки «400».

Из известково-шлакового вяжущего было изготовлено и испытано 150 опытных партий. Для получения усредненных данных опыты дважды повторялись.

Водовяжущее отношение растворов пластичной консистенции равнялось 0,43 — 0,48, жесткой — 0,23 — 0,26.

Составы и результаты испытаний известково-шлаковых цементов приведены в табл. 1, 2 и 3.

В первой серии опытов (табл. 1) выявлено влияние различного количества извести на прочность известково-шлакового вяжущего.

Данные таблицы показывают, что добавка извести к шлаку в количествах от 10 до 25% малоэффективна. Прочность на сжатие образцов колеблется в пределах 100—120 *кг/см*^{2}. Активность самого шлака за счет добавки 25% извести повышается всего лишь на 15%.

Таблица 1

Результаты опытов по изучению влияния извести, полуводного гипса и портланд-цемента на прочность известково-шлакового вяжущего

Состав шихты, % по весу				Консистенция		Предел прочности при сжатии образцов, *кг/см*					
						Пропарка		Автоклавная обработка		Через 28 сут. норм. хранения	
шлак	известь	цемент	гипс полуводный (сверх 100%)	пласт. водовяжущее отношение	жестк. водовяжущее отношение	пласт.	жест.	пласт.	жест.	пласт.	жест.
90	10	—	—	0,45	0,23	23	68	51	122	34	101
85	15	—	—	0,46	0,24	25	73	56	130	36	109
80	20	—	—	0,47	0,25	27	80	63	138	39	113
75	25	—	—	0,48	0,26	30	83	70	151	43	119
90	10	—	3	0,47	0,25	29	73	101	238	54	112
85	15	—	3	0,45	0,25	32	76	117	244	59	118
80	20	—	3	0,44	0,24	38	80	131	253	67	134
75	25	—	3	0,42	0,23	43	98	134	268	69	157
80	15	5	3	0,44	0,25	38	86	84	246	62	153
75	20	5	3	0,43	0,25	43	99	89	258	68	161
75	15	10	3	0,44	0,26	48	108	95	284	73	172

Рядом исследователей [2—4] отмечалось положительное влияние гипса на активность известково-шлаковых вяжущих. На основании ранее выполненной работы [5] с отвальными цинковыми шлаками, полученными при одностадийной электроплавке, установлена оптимальная добавка полуводного гипса для известково-шлакового вяжущего в количестве 3%.

Во второй серии опытов изучалось влияние полуводного гипса на прочность известково-шлакового вяжущего. Результаты этой части исследований также приведены в табл. 1. Анализ полученных данных позволяет заключить, что добавка полуводного гипса к известково-шлаковому вяжущему в количестве 3% заметно повышает его прочность, особенно при автоклавной обработке. По сравнению с обычными условиями твердения (28 суток) прочность вяжущего при запарке увеличивается в 2 раза. Особенно эффективно действие полуводного гипса с портланд-цементом.

Таблица 2

Результаты опытов по изучению влияния двуводкого гипса на прочность известково-шлакового и шлакового вяжущего

Состав шихты, % по весу				Консистенция		Предел прочности при сжатии образцов, *кг/см*					
				Пластич.	Жестк.	Пропарка		Автоклавная обработка		Через 28 сут. норм. хранения	
шлак	известь	цемент	гипс двуводный (сверх 100%)	в/вяжущее отношение	в/вяжущее отношение	пласт.	жест.	пласт.	жест.	пласт.	жест.
80	15	5	3	0,44	0,23	70	151	159	299	113	220
75	20	5	3	0,43	0,22	81	168	190	370	123	250
75	15	10	3	0,45	0,25	83	170	194	383	126	251

Наилучшей для получения известково-шлакового вяжущего в данной серии опытов следует считать комплексную добавку (извести-пушонки — 15, портланд-цемента — 10, полуводного гипса — 3%). Предел прочности на сжатие образцов жесткой консистенции после 28 суток нормального твердения составил 172 *кг/см*^{2}. При автоклавной обработке образцов того же состава вяжущего прочность возрастает до 284 *кг/см*^{2}.

Нами проведен ряд сравнительных опытов для выяснения влияния двуводного гипса на прочность известково-шлакового вяжущего. В. Н. Попко в своей работе [4] установил, что для известково-шлакового цемента на основе гранулированного шлака Н.-Тагильского завода оптимальная добавка двуводного гипса при тепловлажностной обработке изделий составляет 3—4%, а при твердении в обычных условиях 5—6%. В табл. 2 приведены результаты исследования влияния двуводного гипса на прочность известково-шлакового и шлакового вяжущего. Водовяжущее отношение известково-шлаковых цементов в растворах пластичной консистенции находилось в пределах 0,43—0,45, а жесткой — 0,22—0,25, у шлаковых цементов соответственно — 0,41—0,43 и 0,21—0,22. Как видно из таблицы, прочность известково-шлакового вяжущего значительно повышается при добавке 3% двуводного гипса, действие которого эффективнее полуводного: при одинаковых соотношениях извести и цемента прочность на сжатие известково-шлакового вяжущего повышается на 40%.

Особенно заметно проявляется действие двуводного гипса при изготовлении автоклавных изделий. Добавка 15% извести пушонки, 10% портланд-цемента и 3% гипса позволяет получить известково-шлаковое вяжущее с прочностью на сжатие выше 380 *кг/см*^{2} при автоклавной обработке. Прочность на сжатие этих же образцов после 28 суток нормального твердения составила 254 *кг/см*^{2}.

Добавка 3% двуводного гипса также положительно сказывается на прочности шлакового вяжущего. Шлаковые цементы, полученные на основе шлака и 20—25% семипалатинского портланд-цемента, после запарки имели прочность на сжатие 380 *кг/см²*, а после 28-суточного твердения в нормальных условиях прочность составила 230 *кг/см²*.

Повышенной прочностью отличались также образцы, приготовленные на основе вышеуказанных вяжущих из растворов пластичной консистенции. Прочность на сжатие после 28-суточного хранения составила для известково-шлаковых вяжущих 112—126 *кг/см²*, а для шлаковых вяжущих — 78—117 *кг/см²*.

Таблица 3

Результаты опытов по изучению влияния хлористого кальция на прочность известково-шлакового и шлакового вяжущих

Состав шихты, % по весу				Консистенция		Предел прочности при сжатии образцов, *кг/см²*					
				Пласт.	Жестк.	Пропарка		Автоклавная обработка		Через 28 сут. норм. хранения	
шлак	известь	цемент	сверх 100%	в/вяжущее отношение	в/вяжущее отношение	пласт.	жест.	пласт.	жест.	пласт.	жест.
80	15	5	3	0,40	0,20	55	93	140	272	60	123
75	20	5	3	0,41	0,21	63	107	161	315	66	144
75	15	10	3	0,40	0,22	67	115	172	324	73	168
90	—	10	3	0,41	0,21	61	107	161	301	70	153
85	—	15	3	0,42	0,22	97	153	179	325	100	220
80	—	20	3	0,43	0,24	122	160	217	341	141	235
75	—	25	3	0,44	0,25	139	173	241	389	158	268

Нами было изучено влияние хлористого кальция как ускорителя твердения на прочность известково-шлакового и шлакового вяжущих. Результаты исследований представлены в табл. 3.

Таблица показывает, что введение 3% хлористого кальция в известково-щелочные и шлаковые вяжущие полезно, особенно в шлаковом цементе. При добавке 20—25% портланд-цемента и 3% $CaCl_2$ к шлаку получаются вяжущие вещества с прочностью на сжатие 230—270 *кг/см²*. Тепловлажностная обработка (преимущественно автоклавная) значительно повышает прочность образцов, при тех же добавках предел прочности при сжатии увеличивается на 45—48%.

Известково-шлаковый цемент (с комплексной добавкой: извести — 15%, портланд-цемента —10% и $CaCl_2$ —3%) в 28-суточном возрасте имеет прочность на сжатие 168 *кг/см²*, после 16 *ч* пропарки — 115 *кг/см²* и после автоклавной обработки — 324 *кг/см²*.

Проверка изученных вяжущих веществ на морозостойкость показала, что они выдерживают 15 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Вяжущие выдержали испытания на равномерность изменения объема.

Исследованные шлаковые вяжущие вещества относятся к I группе номенклатуры инструкции [1] по местным вяжущим и могут применяться наравне с шлакопортланд-цементами в тяжелых и легких бетонах, в том числе в армированных, в кладочных и штукатурных растворах.

Известково-шлаковые вяжущие вещества, относящиеся ко II группе номенклатуры, могут применяться в тяжелых и легких бетонах марок «100» и ниже.

Наряду с известково-шлаковыми и шлаковыми вяжущими проведены сравнительные опыты по получению шлакопортланд-цемента из отвальных шлаков указанного выше состава и шлаков медеплавильного производства. Во втором случае шлак был получен на опытной электропечи института и имел следующий химический состав (в вес. %): SiO_2 — 45,2; CaO — 33,8; MgO — 1,69; Al_2O_3 — 11,7; $K_2O + Na_2O$ — 0,89; FeO — 0,63; S — 0,76.

Модуль основности (Мо) равен 0,62, модуль кислотности (Мк) — 1,60 и индекс активности (Ма) — 0,26.

К шлакам добавлялся портланд-цемент Семипалатинского завода марки «400». Испытание на прочность проводилось на образцах размером 7,07 × 7,07 × × 7,07 *см*, приготовленных из растворов жесткой консистенции. Водовяжущее отношение менялось в зависимости от количества добавляемого цемента. При соотношении 50% шлака и 50% цемента оно равнялось 0,23, при 75% шлака и 25% цемента водовяжущее отношение было 0,21.

Таблица 4

Результаты опытов по получению шлакопортланд-цемента

Шлак	Состав шихты, % по весу		Водовяжущее отношение	Предел прочности при сжатии образцов, *кг/см²*		
	шлак	цемент		пропарка	автоклавная обработка	через 28 сут. нормального твердения
Основ. № 1	80	20	0,20	158	368	230
	75	25	0,21	222	408	306
	70	30	0,22	220	415	312
	50	50	0,23	280	506	368
	25	75	0,25	345	580	409
Кисл. № 2	70	30	0,22	215	319	280
	50	50	0,24	225	398	331

Образцы твердели в различных условиях: в воздушновлажной атмосфере, при пропарке и при запарке.

В табл. 4 представлены результаты испытания шлакопортланд-цемента из исследуемых шлаков. Из данных таблицы следует, что добавка портланд-цемента к шлаку в количестве 30—50% позволяет получать из основного шлака вяжущее марок «300» «400», а из кислого — шлакопортланд-цемент марки «300».

Наиболее эффективной для шлакопортланд-цементов является автоклавная обработка. По сравнению с обычным твердением (28 суток нормального хранения) прочность возрастает в 1,3—1,6 раза. Последнее обстоятельство позволяет рекомендовать применение изученных шлакопортланд-цементов для производства автоклавных изделий и, в частности, ячеистых строительных материалов: пеношлакобетона и газошлакобетона.

Использование отвальных шлаков цветной металлургии Алтая значительно расширит сырьевую базу получения вяжущих веществ и тем самым даст экономию дорогостоящего портланд-цемента в строительстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Указания по производству местных вяжущих веществ и применению их в строительстве СН — 57—59. М., Госстройиздат, 1959.
2. Г. Н. Сиверцев. Классификация и характеристика шлаков как строительного сырья. М., Госстройиздат, 1955.
3. А. М. Щепетов. Производство местных вяжущих материалов. М., Госстройиздат, 1961.
4. В. Н. Попко. О влиянии величины добавки гипса и степени измельчения известково-шлакового цемента на его активность. «Строительные материалы», 1960, № 9.
5. В. В. Вершинина. Известково-шлаковые вяжущие из отвальных цинковых шлаков. Тр. АлтайГМНИИ АН Каз. ССР, т. XI, 1961.

Б. И. ГУРЕВИЧ, А. П. ЗОСИН

(Кольский филиал АН СССР, г. Мончегорск)

ВЯЖУЩИЕ ИЗ ШЛАКОВ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Районы Крайнего Севера СССР располагают огромными запасами отвальных шлаков медно-никелевого производства. Эти магнезиально-железистые силикатные шлаки по химическому и минералогическому составу резко отличаются от доменных шлаков, которые обычно используются в промышленности строительных материалов, химический состав их колеблется в следующих пределах (в %): SiO_2 — 39—40; Al_2O_3 — 7—9; FeO — 32—35; CaO — 2—3; MgO — 11—13; S — 0,6—0,8; Fe_2O_3 — 0,2—2,0; щелочи — 1,0—1,5. Гранулированные шлаки такого состава представляют собой магнезиально-железистое силикатное стекло, которое обычно пронизано длиннопризматическими кристаллами оливина (Mg, Fe) SiO_4. Гранулометрия шлака соответствует крупнозернистому строительному песку с модулем крупности 3,43.

Как показали наши исследования, такие шлаки могут быть с успехом использованы для получения известково-шлакового цемента как кальциевой, так и доломитовой извести.

Соотношение извести, гипса и шлака в этом цементе определяется в зависимости от условий его применения. Для твердения во влажной среде содержание активной CaO+MgO должно составлять 10—15, гипса — 7 вес. % для цемента на кальциевой извести и 3—5% для цемента на доломитовой извести. При твердении в воздушно-сухих условиях количество активных CaO + MgO должно быть увеличено до 15—25% в зависимости от вида извести.

Известково-шлаковые цементы, полученные на кальциевой извести, могут применяться для изготовления изделий из легких бетонов марок «75» — «150» и тяжелых бетонов марок «150» — «200» при твердении в пропарочной камере.

При твердении в автоклаве можно получить бетон марок «250» — «300» и газобетон марок «50» — «100». Материалы, полученные на основе этих цементов, удовлетворяют требованиям на морозостойкость, предъявляемым ГОСТом 7025 и ГОСТом 6928 — 54 [1].

Из железисто-магнезиального шлака можно получить также высокопрочное сульфатостойкое вяжущее, обладающее рядом интересных свойств. В состав его входит гранулированный шлак, молотый до удельной поверхности 4000 $м^2/г$, и жидкое стекло с модулем 1,5—2,0.

Количество жидкого стекла должно соответствовать 3—5% Na_2O от веса шлака. Свойства вяжущего изучались в образцах из мелкозернистого бетона. Расход материалов на кубометр бетона составлял: 85,8 *кг* силикат-глыбы с модулем 1,56, 1136 *кг* молотого шлака, 1136 *кг* шла-

ка немолотого и 244,4 *л* воды. Бетон уплотнялся методом вибрации с пригрузом. Исследования показали, что мелкозернистые бетоны на этом вяжущем способны твердеть в нормальных условиях (18—20° С) при различной влажности воздуха и в воде, а также в условиях гидротермальной обработки (табл. 1).

Таблица 1

Влияние условий твердения на прочность
(образцы размером 4×4×16 *см*)

Вид твердения	Условия твердения	Продолжительность твердения, сут.	Предел прочности, *кг/см²*		
			при сжатии	при изгибе	при растяжении
Нормальное ($t = 20°$)	На воздухе, $W = 60\%$	28	780	62	15,6
	Во влажном воздухе, $W = 100\%$	28	830	82	31,1
	В воде	28	711	96	46,0
Гидротермальное	Пропарка 95—98°, 8 *ч*		846	111	62,8
	Запарка 10 *атм*, 8 *ч*		1134	129	—

Через 4 *ч* после изготовления предел прочности при сжатии образцов, хранящихся во влажном воздухе, составлял 57 *кг/см²*, при изгибе — 15,6 *кг/см²*, через 24 *ч* соответственно — 140 и 40,5 *кг/см²*.

При понижении температуры окружающей среды до +4° С интенсивность роста прочности значительно замедляется, особенно в начальный период твердения, но через три-шесть месяцев прочность при сжатии образцов, твердевших при 4 и 20° С, становится примерно одинаковой. Прочность при изгибе сравнивается к 28 суткам твердения, к 3 месяцам прочность образцов, твердевших при 4° С, становится на 44% выше.

Морозостойкость мелкозернистого бетона изучалась в образцах размером 4 × 4 × 16 *см*, предварительно твердевших в различных условиях. Испытания проводились по методике, предусмотренной для гидротехнического бетона в ГОСТе 4800—59. Образцы всех видов твердения выдержали 100 циклов попеременного замораживания и оттаивания со значительным запасом прочности (табл. 2). Лучшими оказались образцы, твердевшие в воде до испытания на морозостойкость. Дальнейшее испытание этих образцов показало, что они могут выдержать 300 циклов замораживания и оттаивания.

На водонепроницаемость также испытывались мелкозернистые бетоны по методике указанного выше ГОСТа. Образцы, твердевшие во влажной среде, в воде и в гидротермальных условиях, выдержали испытание на водонепроницаемость соответственно марке В-8 (ГОСТ 4795—59), т. е. наиболее высокой марке на водонепроницаемость для гидротехнического бетона.

Бетоны, твердевшие на воздухе, оказались водопроницаемыми, при испытании их вода появлялась на поверхности образцов уже при давлении в одну атмосферу.

Таблица 2

Изменение прочностных характеристик образцов и потеря в весе при испытании на морозостойкость (в %)

Вид твердения	Условия твердения	Продолжительность твердения до испытания, сут.	50 циклов			100 циклов		
			предел прочности при сжатии	предел прочности при изгибе	потеря в весе	предел прочности при сжатии	предел прочности при изгибе	потеря в весе
Нормальное	На воздухе, $W = 60\%$	28	+22	—5	Нет	—1	—22	—4
	Во влажном воздухе, $W = 100\%$	28	+4	—4	То же	—2	+6*	—1
	В воде	28	—4	—1	»	—1	—15	Нет
После обработки паром								
Гидротермальное	Пропарка	7	—20	+3	»	—2	+2	Нет
	Запарка	7	+4	— +3	»	—9	—11	—1

* Цифра относится к 75 циклам переменного замораживания и оттаивания.

В результате исследования мелкозернистых бетонов на истираемость установлено, что их можно отнести к группе материалов со средней степенью истираемости. Коэффициент истираемости для этих материалов, твердевших в различных условиях, колеблется в пределах 1,41—0,86. К той же группе относятся бетоны, изготовленные на портланд-цементе.

Величина линейных деформаций бетона определялась в образцах $2 \times 2 \times 10$ *см*. После их формования в образцы вставлялись иглы на расстоянии приблизительно 80 *мм* друг от друга. Через установленные промежутки времени замерялось расстояние между иглами на компораторе ИЗА-2.

Результаты исследований показали, что при твердении образцов на воздухе с относительной влажностью 50—55% происходит усадка, в первые сутки равная 0,38%, за последующие 28 дней она увеличивается до 0,47%, после чего наступает относительная стабилизация размеров образцов.

В воде в начальный период твердения происходит усадка, а затем при дальнейшем твердении она уменьшается и переходит в медленное набухание. Однако в течение 8 месяцев первоначальные размеры не восстановились.

Для сравнения величины усадки нового вяжущего с портланд-цементом полученные результаты были высчитаны в процентах от размеров образцов в семидневном возрасте. Оказалось, что линейные деформации изучаемого вяжущего и портланд-цемента в мелкозернистом бетоне находятся примерно в одинаковых пределах [2].

При изучении свойств вяжущего нами была сделана попытка объяснить процессы, происходящие при его твердении. С этой целью были проведены две серии опытов.

1. Готовились суспензии из молотого шлака и растворимого стекла с таким расчетом, чтобы концентрация жидкого стекла в суспензии отвечала концентрации щелочи в жидкой фазе в момент затворения вяжущего. Установлено, что в жидкую фазу переходит SiO_2, Al_2O_3, S. Были обнаружены также следы ионов двухвалентных металлов [1].

2. Из теста нормальной густоты изготавливались образцы, которые твердели в различных условиях. Через установленные промежутки вре-

мени образцы испытывались на прочность. В каждой пробе, отобранной из разрушенных образцов, определяли количество новообразований методом отделения их в тяжелых жидкостях (бромоформ или смесь йодистого метилена с бензолом $d = 2{,}89$). Чистота отделения новообразований от непрореагировавшего шлака контролировалась по характеру термографических кривых. Обнаружено, что в составе отдельных образцов содержится примерно 10—15% непрореагировавшего шлака.

Установлено, что количество новообразований зависит от условий и продолжительности твердения. Накопление количества новообразований сопровождается ростом прочности материала. Отдельные продукты изучались химическим, петрографическим, рентгенографическим и термографическим методами.

Определены коэффициенты преломления некоторых фаз новообразований. Химический состав отдельного продукта и исходный шлак приведены в табл. 3.

Таблица 3

Химический состав (в %)

Наименование составляющих	Исходный шлак	Новообразования
SiO_2	39,27	38,20
Al_2O_3	8,13	7,26
FeO	35,02	23,08
Fe_2O_3	0,20	4,20
CaO	2,64	1,92
MgO	11,02	8,74
S	0,80	0,89
R_2O	2,15	7.15
H_2O	—	9,40
Сумма	99,23	99,84

Кинетика твердения вяжущего изучалась по изменению свободной щелочи и э.д.с. в процессе твердения.

На основании полученных результатов было высказано предположение, что твердение этого вяжущего происходит в две стадии.

1. В первом начальном периоде протекает полимеризация кремнекислородсодержащих анионов в жидкой фазе, которая сопровождается выделением свободной щелочи. Щелочь, реагируя с кремнеземом шлакового стекла, корродирует его и усиливает процесс полимеризации.

2. Во втором периоде происходит взаимодействие жидкой фазы с продуктами разрушения шлакового стекла, вследствие чего возникают гидратированные новообразования. Процессы эти, протекая вначале последовательно, затем идут параллельно и обусловливают структуру и свойства затвердевшего вяжущего.

ЛИТЕРАТУРА

1. Металлургические шлаки Мончи и Печенги. Сборник статей. М.— Л., «Наука», 1965.
2. П. И. Боженов. Высокопрочный мелкозернистый бетон для армоцементных конструкций. М., Госстройиздат, 1963.

А. Х. НАЗИРОВ, А. Т. БЕЦКОВ
(СибНИИЦемент, г. Красноярск)

О КОМПЛЕКСНОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЦЕМЕНТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Технология изготовления цемента располагает сравнительно ограниченными возможностями совместного производства двух или нескольких видов продукции, а имеющиеся по этому вопросу исследования почти не нашли промышленного применения за исключением комплексного получения портланд-цемента и серной кислоты, клинкера и чугуна, клинкера и плавиковой кислоты. Поэтому исследователей, специализирующихся в области кооперирования производства продукции, привлекает изучение возможности использования отходов и побочных полупродуктов других отраслей для получения различных видов цементов и других вяжущих.

Основной трудностью в использовании отходов в качестве сырьевых компонентов на предприятиях строительных материалов является непостоянство их химического состава, что приводит к необходимости усиленного контроля и корректировки смесей. Однако эти дополнительные трудности компенсируются значительным экономическим эффектом, который получается при освоении отходов. В связи с этим целесообразна постановка более детальных и широких исследований отходов и полупродуктов химической, горнорудной и других отраслей промышленности, которые могли бы с успехом использоваться в качестве сырьевых материалов при обжиге клинкера или как добавки при помоле цемента.

С другой стороны, значительное увеличение производства цемента в будущем при вводе в эксплуатацию новых мощностей и при реконструкции и расширении действующих заводов потребует расширения сырьевой базы цементных заводов. Это относится прежде всего к щелочесодержащим минералам. Совершенно обеспыливающие установки позволяют вести процесс производства цемента таким образом, что значительная часть щелочей высвобождается в процессе обжига. В зависимости от конструкции печей, теплообменных устройств и режима обжига улетучивается 50—80% щелочей, причем значительная часть их улавливается в электрофильтре.

Многочисленные исследования показали, что летучесть щелочей зависит от природы щелочесодержащего минерала, скорости нагрева и состава шихты, температуры обжига, вида щелочного металла и т. д. Задача максимальной возгонки щелочей из отдельных видов сырья и концентрация их в пыли с целью использования в других отраслях хозяйства может быть решена только путем постановки соответствующих исследований.

Представляется целесообразным использование алюмосиликатных щелочных пород для производства цемента и получения пыли с высоким содержанием щелочей, которая может быть использована в других отраслях народного хозяйства.

В свете изложенного в данной работе представлены результаты лабораторных исследований, проводимых по двум направлениям:

1. Использование в цементной промышленности в качестве сырьевого компонента отходов других отраслей промышленности.

2. Использование щелочесодержащего сырья для получения портланд-цемента и отходов (пыли), обогащенных окислами щелочных металлов.

В качестве сырьевых компонентов для производства портланд-цемента был использован нефелиновый шлам и известняк одного из месторождений Восточной Сибири (табл. 1)

Таблица 1

Химический состав компонентов (в %)

Компоненты	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O	П. п. п.
Известняк	0,24	0,18	0,43	54,99	0,19	0,15	—	42,76
Нефелиновый шлам	28,86	4,32	4,32	53,39	1,16	0,1	1,84	5,08

Шлам опытной установки имел дисперсность 2900—3000 *см²/г* и содержал 60—70% частиц размером 20—60 *мк*. В свежеприготовленном виде он обладал высокой подвижностью в широком диапазоне влажности. Сравнительно высокий удельный вес (2,7—2,8 *г/см³*) обусловливал довольно быструю расслаиваемость. Уже через 15—20 *мин* хранения начиналось выпадение твердых частичек, а после 8—10 *ч* наступало полное осветление водной суспензии. Введение химических добавок СДБ и ССБ позволило стабилизировать водную суспензию шлама на 15 и 40%.

По минералогическому составу нефелиновый шлам представлен на 81% белитом.

Исследования проводились на основе двухкомпонентной смеси известняк — нефелиновый шлам и трехкомпонентной — с применением местной железной руды.

Даже в присутствии минерализатора CaF_2 усвоение извести в двухкомпонентной сырьевой смеси идет медленно. Полное спекание достигается лишь при нагревании до 1450°С и выдержке в течение 30 *мин*. Несколько лучшие результаты получаются при обжиге трехкомпонентной шихты, в которой, независимо от природы третьего компонента (руда или огарки), содержание свободной извести при нагреве до 1450° С снижается до 1,6—1,7%. Несмотря на худшую спекаемость, цементы, полученные на основе двухкомпонентной шихты, по прочностным характеристикам во все сроки твердения не уступают цементам, полученным из трехкомпонентной шихты. Замена пиритных огарков железной рудой не ухудшает качество клинкера (табл. 2).

Исследования возгонки щелочей проводились по методике, разработанной в СибНИИЦементе, на специально собранной установке, которая позволяла регистрировать улетучивание щелочей в процессе обжига почти непрерывно. Для исследования была использована сырьевая смесь одного из восточных цементных заводов.

В качестве интенсификаторов улетучивания щелочей были использованы хлористый и фтористый кальций, водяные пары.

Глинистый компонент сырьевой смеси содержит щелочей 2,5—3,5%. Окись натрия входит, главным образом, в состав полевого шпата, K_2O в состав гидрослюды (глауконита).

Результаты опытов показали, что изменение коэффициента насыщения в пределах от 0,79 до 0,93 не оказывает существенного влияния как на содержание щелочей после обжига, так и кинетику их возгонки. Содержание окиси натрия снижается на 40—50%, окиси калия — на 70—80%.

Таблица 2

Усвоение извести при обжиге и характеристика цементов из нефелинового шлама

Компоненты сырьевой смеси	Добавка, % по весу	Модули смесей в пересчете на клинкер	Содержание $CaO_{своб}$					Предел прочн., *кг/см²*	
			1200°	1300°	1400°	1450 °С		при изгибе	при сжатии
						до выдержки	после 30 *мин* выдержки	через 28 сут.	
Известняк		КН-0,89							
Нефелиновый шлам	0,25 CaF_2	*n*-2,7	36,4	25,7	14,7	2,3	0,12	55,3	365
		p-1,03							
Известняк		КН-0,92							
Нефелиновый шлам	0,25 CaF_2	*n*-2,7	36,9	26,5	15,3	2,7	0,08	64,5	375
		p-1,05							
Известняк		КН-0,90							
Нефелиновый шлам		*n*-2,0	31,2	21,2	10,2	1,7	0,12	58,8	388
Колчеданные огарки		*p*-0,60							
Известняк		КН-0,90							
Нефелиновый шлам		*n*-2,0	32,7	21,3	9,8	1,6	0,13	64,3	392
Железная руда . . .		*p*-0,64							

Скорость удаления Na_2O возрастает с повышением температуры. Максимум при $1325 \pm 10°$ С соответствует наибольшему содержанию алюмината натрия в клинкере. Снижение скорости удаления окиси натрия является следствием уменьшения пористости гранул и перехода алюмината натрия в клинкерный расплав.

Как следовало ожидать, добавки не оказывают существенного влияния на удаление окиси калия, поскольку она улетучивается на раннем этапе обжига (табл. 3).

Положительное влияние хлористого кальция на улетучивание окиси натрия и связывание CaO с кремнеземом при низких температурах легко объяснить, если учесть более низкую температуру термической диссоциации $CaCl_2$, чем CaF_2.

Действие фтористого кальция на скорость улетучивания иное: температура начала улетучивания выше и почти совпадает с температурой плавления полевого шпата. Максимум скорости возгонки наблюдается при 1325° С. В дальнейшем она резко снижается вследствие появления расплава с низкой вязкостью, который чрезвычайно быстро впитывается в межзерновое пространство, придавая гранулам однородный черный цвет. Окись натрия переходит в расплав.

Температура начала улетучивания окиси натрия как в присутствии водяных паров, так и без них почти одинакова. Однако нарастание скорости улетучивания с увеличением температуры выше, так как упругость паров NaOH больше, чем других солей натрия. В результате интенсивного разложения соединений натрия в присутствии водяных паров улетучивание его повышается почти в 1,5 раза.

Таблица 3

Улетучивание щелочей в присутствии различных добавок

Количество и вид добавки	Осталось в клинкере, % по весу		Улетучилось от исходного, % по весу	
	Na_2O	K_2O	Na_2O	K_2O
Без добавки	0,25	0,12	40	79
1,5% CaF_2	0,17	0,09	60	85
1,5% $CaCl_2$	0,11	0,07	74	88
Вод. пары 9,5 объемн. %	0,14	0,12	66	79

Примечание. Продолжительность обжига при 1335° С — 1 ч.

Исследования показали, что практически полное улетучивание окиси натрия из сырьевой смеси наблюдается при 5 об. % водяных паров в атмосфере печи и 1,0% хлористого кальция в сырьевой смеси.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность использования нефелиновых шламов глиноземного производства для производства портланд-цемента на основе двухкомпонентной и трехкомпонентной шихты с использованием железосодержащих руд.

2. В результате исследования кинетики и степени возгонки щелочных окислов из различных щелочесодержащих минералов показана возможность практически полного удаления из сырьевой смеси щелочей при комбинированном использовании химических добавок ($CaCl_2$) и водяного пара. Оптимальное содержание в сырьевой смеси $CaCl_2$ составляет 1,0% при наличии в газовой фазе 5 об. % водяных паров.

Г. Д. УРЫВАЕВА

(Институт физико-химических основ переработки минерального сырья СО АН СССР, г. Новосибирск)

БЕЛЫЙ ШЛАМ КАК ИСХОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕМЕНТА

Исследование белого шлама было начато лабораторией силикатов ЗСФАН СССР в 1949 г. и продолжается периодически до настоящего времени [1—10].

Белый шлам отходов химической промышленности характерен наличием силикатов и алюминатов кальция и продуктов их гидратации (табл., рис. 1). Возможные направления использования белого шлама: 1) получение белого портланд-цемента; 2) получение шламоцемента; 3) получение стройдеталей и изделий методом водотепловой обработки.

В период 1949—1953 гг. с использованием лабораторных, полузаводских и затем двух заводских проб проведена экспериментальная проверка получения портланд-цемента из белого шлама сухим и мокрым способами из двухкомпонентной сырьевой шихты. Установлено нормальное поведение материала в печи при следующей средней характеристике сырьевой шихты: 1) КН = 0,95; $n = 1{,}9$; $p = 2{,}3$ и 2) КН = 0,88; $n =$

Вещественный состав белого шлама (в %)

Пробы: название	№	$2CaO \cdot SiO_2$	$2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ и $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	$nCaO \cdot mAl_2O_3 \, pH_2O$	$CaCO_3$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	R_2O	Прочие
Заводская	205	60,0	Не опр.	18,0	—	—	0,7	21,3
»	205ф.	57,0	»	18,0	—	—	1,0	24,0
»	4л.		55,9	7,7	15,9	0,2	0,6	19,7
»	1	43,4	26,6	8,5	Н/опр.	1,0	0,5	10,0
»	2	59,0	13,3	7,0	»	1,0	0,6	19,4
Лабораторная	1	49,9	Н/опр.	14,8	12,0	0,2	0,6	22,5
Заводская	2	50,8	»	18,3	10,0	0,3	1,7	18,8
Полузаводская	1	34,3	5,8	20,7	16,1	0,2	1,4	21,5
»	2	33,0	4,8	19,9	16,8	0,3	1,2	24,0
»	3	27,9	10,4	19,9	16,6	0,2	1,5	23,5
»	4	36,0	2,8	19,4	16,4	0,3	1,4	23,7
Заводская	1	23,7	10,5	22,0	15,5	0,6	0,9	27,4
Среднесуточная 1959 г.								
от		35,5	9,8	12,0	5,0	0,2	0,1	24,2
до		53,3	22,4	17,0	16,1	0,3	1,1	19,8
Полузаводская								
от		27,9	2,8	19,4	16,1	0,2	1,2	21,7
до		36,0	10,4	20,7	16,8	0,3	1,5	23,7

= 1,5; $p = 2{,}2$. Температура обжига 1350—1400° С. Полученный клинкер имел хорошо оформленные кристаллы силикатов и алюминатов кальция. Качество цемента — стандартное.

Затем в 1960 г. на заводских пробах подтверждена возможность и целесообразность использования белого шлама для производства белого и цветного цементов и портланд-цемента из двухкомпонентной сырьевой шихты. Содержание шлама в сырьевой шихте равно 72—75%, известняка 25—28%. Установлено уменьшение напряженности зоны декарбонизации при обжиге сырьевой шихты и, следовательно, уменьшение расхода топлива на получение цементного клинкера. Довольно низкое содержание окиси железа в шламе (0,80+1,45%) допускает получение светло-серого и окрашенных цементов. Возможно снижение окиси железа в шламе и получение на его основе белого цемента. Опробовано введение в сырьевую шихту красителей — 0,3% окиси хрома и по 1,0% двуокиси

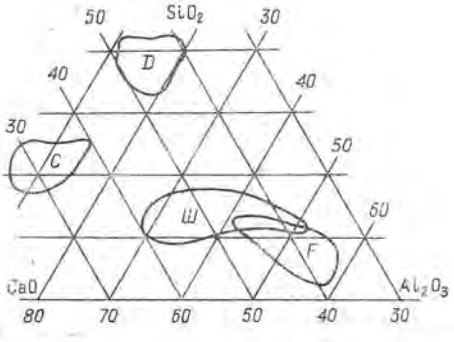


Рис. 1. Область белых шламов в диаграмме $CaO—Al_2O_5—SiO_2$.

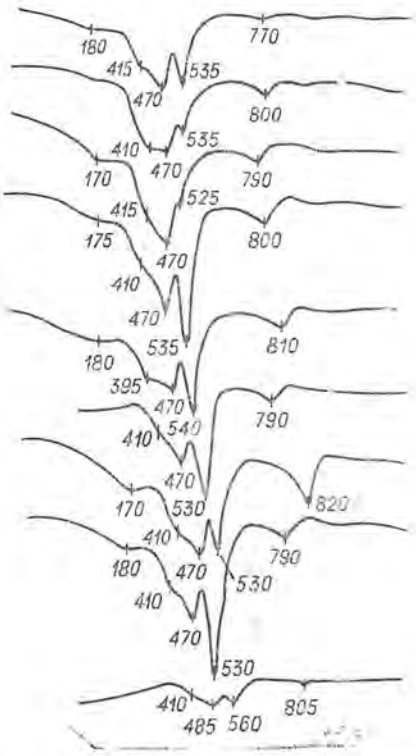


Рис. 2. Примеры ДТА проб белого шлама при сопротивлении 2000 *ом*.

марганца и окиси кобальта. Получены цементы соответствующей окраски мягких тонов. В заводских условиях не было возможности обеспечить условия, необходимые при производстве белого портланд-цемента, поэтому выпущена большая партия опытного портланд-цемента из двухкомпонентной сырьевой шихты с КН = 0,87—0,88.

Целесообразно получение шламового вяжущего путем низкотемпературной термической обработки белого шлама и последующего его помола с добавками, например, гипса. Основанием к этому является известная роль двухкальциевого силиката и алюминатов в твердении цементов.

Изучено влияние термической обработки в интервале температур от 100 до 700 и далее до 1200° С. Установлено, что термическая обработка белого шлама при 300° С обеспечивает частичное удаление связанной воды. При 400°С происходит доудаление воды гидроалюминатов и частичная дегидратация гидросиликатов. Дальнейшее повышение температуры термообработки обеспечивает более полную дегидратацию гидро-

силикатов и гидроалюминатов (рис. 2). Однако с повышением температуры термообработки наблюдается снижение яркости белого цвета. Многократными исследованиями белого шлама установлено, что при наличии окиси железа в шламе в количестве 1,5—1,7% белизна шлама, высушенного при 300° С, в среднем равна 75,3%, при 400° С—75%, при 500° С—67,7%, при 600° С—64,8% и т. д. Установлено, что термообработка шлама целесообразна в интервале температур 300—700° С.

Гипс и известь способствуют повышению активности шламового вяжущего. На основании испытания большого числа смесей шлама с добавками и обработки экспериментальных данных установлено, что целесообразно сохранение в шламе КН = 0,64—0,68 при содержании глинозема в количестве 6—10%, отношение $CaO : SiO_2 = 2{,}53 - 2{,}75$ и $C_2S : C_nA_m > 4$.

Оптимальное количество добавки гипса равно 1,24% от содержания глинозема в сухом шламе. Практически, исходя из химического состава исследованных проб белого шлама, количество гипса определяется в пределах 8—13%. Добавка извести целесообразна в количестве 5—10% от содержания двухкальциевого силиката в шламе и практически равна 3—6% от общего количества вяжущего. Использование этих добавок в указанных количествах обеспечивает увеличение активности шламового вяжущего в два раза по сравнению с механической прочностью шлама сухого, молотого без добавки. Наибольшая гидравличность наблюдалась у вяжущего из шлама, высушенного при 400—500° С. Добавка гипса позволяет получить шламовое вяжущее марки «250» по сжатию и «400»—«500» и даже «600» по растяжению. Шламовый цемент обладает хорошей удобоукладываемостью раствора, надежно сцепляется с кирпичной кладкой, деревом, штукатуркой. Хорошо покрывается масляной краской. Экспериментальные строения служат уже около 12—14 лет без изменений. В настоящее время по разработанной нами схеме из белого шлама выпускается так называемый шламовый цемент, соответствующий временным техническим условиям, разработанным ИФХИМС совместно с НИИЦементом, СибНИИЦементом и производственниками. Отмечается повышение содержания окиси железа в шламе до 3,5—3,7%, вследствие чего шлам и шламовый цемент имеют светло-серый цвет. Однако возможно получение и окрашенного цемента [8—11].

Содержание окиси железа в шламе практически может быть доведено до 1% и менее. Следовательно, в перспективе можно обеспечить получение белого гипсошламового цемента и на его основе цветных цементов светлых чистых и ярких цветов.

Третье направление исследования белого шлама вытекало из теоретических предпосылок: вскрытие негидратированной части двухкальциевого силиката путем механического нарушения внешних слоев гидратированной поверхности его во влажном состоянии шлама или после термообработки последнего. В первом случае алюминаты кальция, практически, полностью оставались гидратированными. Во втором случае, в зависимости от температуры термообработки, обеспечивалась частичная дегидратация их. Установлена возможность использования вяжущих свойств шлама влажного, не прошедшего термообработку, и сухого, подвергавшегося термообработке. Применение обычных методов водотепловой обработки при давлении 8 *ати* обеспечивает получение образцов с механической прочностью при сжатии в 250—370 *кг/см*^{2}. В процессе испытания на морозостойкость механическая прочность твердевших образцов из шламового цемента увеличивалась на 30—50%.

По сравнению с портланд-цементом образцы показали повышенную стойкость в минерализованных водах.

Отход химической промышленности — белый шлам — сейчас успешно используется для получения гипсошламового цемента и в перспективе является ценным материалом для получения белого и цветных цементов, стройдеталей и изделий методом водотепловой обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Логвиненко, Г. Д. Урываева. Авторское свидетельство № 90842. Бюлл. изобр. № 7, 1951.
2. А. Т. Логвиненко, Г. Д. Урываева. О твердении смесей сульфатного шлама с добавками. Тр. ХМИ ЗСФАН. вып. 8. Новосибирск, 1954.
3. Г. Д. Урываева. Влияние некоторых добавок на твердение сульфатного шлама. Тр. ХМИ ЗСФАН, вып. 9. Новосибирск, 1955.
4. А. Т. Логвиненко, Г. Д. Урываева. Вяжущий строительный материал из отхода производства.— В сб.: «Редкие щелочные элементы». Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1960.
5. А. Т. Логвиненко, Г. Д. Урываева. Сульфатный шлам как сырье для производства вяжущих строительных материалов. Тр. ХМИ СО АН СССР, вып. 15. Новосибирск, 1960.
6. Г. Д. Урываева. К физико-химии получения цементов из отходов глиноземного производства. Матер. Всесоюзн. совещ. по химии и технологии глинозема. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1960.
7. Г. Д. Урываева. К вопросу использования белитовых шламов. Тр. совещ. по химии и технологии глинозема 21—30 сентября 1960 г. НТИ СНХ. Ереван, 1964.
8. Г. Д. Урываева. Шламовые отходы металлургической промышленности и их использование.— В кн.: «Твердение известково-глиняных и шламовых отходов». Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1964.
9. Г. Д. Урываева. Белый гипсошламовый цемент.— В сб.: «Технология белых и цветных цементов». Рост. кн. изд-во, 1965.
10. Г. Д. Урываева. Шламовые отходы металлургической промышленности и их использование.— В сб.: «Проблемы прогрессивной технологии строительных материалов», Красноярск, 1965.
11. М. И. Гершман, М. Г. Толочкова. Использование белого шлама в производстве цемента и в качестве самостоятельного вяжущего. Тр. НИИЦемента, вып. 14, 1960.

М. Г. ТОЛОЧКОВА
(НИИЦемент, г. Москва)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕЛИТОВОГО ШЛАМА В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТА

В связи с задачей дальнейшего увеличения производства цемента большое значение приобретает вопрос использования отходов других производств.

Исследование возможности применения белитового отхода местного производства в качестве сырья при производстве портланд-цемента и для получения местного вяжущего материала проводилось в НИИЦементе с 1957 г.

Белитовый шлам представляет собой малопластичный тонкодисперсный продукт, содержащий 30—33% воды. Для экспериментальных исследований были использованы производственные пробы белитового шлама.

Результаты химического анализа двух средних проб приведены в табл. 1. Химический состав этих проб почти одинаков. Наличие CO_2

Таблица 1

Химический состав проб белитового шлама (в %)

№ пробы	П.п.п.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	CO_2	$CaO_{своб.}$	Сумма
1	15,77	20,23	8,69	1,46	51,60	1,70	0,75	8,77	0,14	100,20
2	12,70	21,68	10,43	1,23	52,39	1,28	0,67	—	—	100,58

в пробе 1 следует отнести за счет карбонизации извести, не усвоенной в процессе обжига. Содержание CO_2 в белитовом шламе со временем увеличивается, что, по-видимому, можно объяснить разложением неустойчивых гидроалюминатов. Это явление наблюдали Р. Богг, О. М. Астреева и Л. Я. Лопатникова при петрографическом исследовании минералов портланд-цемента и глиноземистого цемента. Содержание водорастворимых щелочей в белитовом шламе, определенное пламеннофотометрическим методом, составило около 0,7%.

Петрографический анализ высушенной при 110° С пробы белитового шлама, проведенный Л. Я. Лопатниковой в НИИЦементе, показал, что шлам содержит примерно 50% двухкальциевого силиката, до 12% однокальциевого гидросиликата, до 22% трехкальциевого алюмината. Округлые зерна двухкальциевого силиката нередко окружены тонкозернистой массой. С помощью микрохимической реакции обнаружено небольшое количество свободной извести.

При определении фазового состава белитового шлама химическим методом было найдено, что в нем содержатся наряду с двухкальцие-

вым силикатом также алюминаты кальция в частично гидратированном виде. Рентгенофазовый анализ подтвердил это.

Таким образом, исследуемый отход состоит в основном из белита и алюминатов кальция, в большей или меньшей степени гидратированных. Наличие на поверхности минералов пленок гидратированных новообразований мешает дальнейшей гидратации их, но не в состоянии предотвратить ее. Этим обстоятельством и следует объяснить наблюдающуюся у белитового шлама склонность к схватыванию и загустеванию.

По своим свойствам белитовый шлам во многом сходен с нефелиновым, получаемым в виде отхода при переработке нефелина в глинозем, соду и поташ. Однако исследованный в НИИЦементе белитовый шлам отличается по составу от нефелинового шлама меньшим количеством двухкальциевого силиката (около 40—50% вместо 80%), почти в 2 раза большим содержанием глинозема и меньшим содержанием окиси железа.

Силикатный модуль белого шлама лежит в пределах 1,86—2,00, а глиноземный модуль —в пределах 5,95—8,49, в то время как у нефелинового шлама первый составляет 2,16—3,59, а второй—1—1,59.

В НИИЦементе изучались возможности использования его в качестве: 1) компонента сырьевой смеси; 2) добавки к портланд-цементу; 3) самостоятельного вяжущего материала.

Использование белитовых отходов при производстве портланд-цемента общеизвестно. Они применяются как сырьевой компонент на Волховском и Пикалевском цементных заводах. При этом отмечается значительное повышение качества портланд-цемента и экономия расхода топлива при обжиге клинкера.

Представлялось целесообразным исследовать белитовые отходы также в качестве компонента сырьевой смеси.

В качестве исходных компонентов для изготовления сырьевой смеси были применены известняк, белитовый шлам, колчеданные огарки и чистый кварцевый песок. Расчет сырьевой смеси производился с учетом получения клинкера следующего минералогического состава (в %): $C_3S=51$, $C_2S=25$, $C_3A=7$, $C_4AF=15$; проч.=2, КН=0,87, $n=2{,}1$, $p=1{,}2$.

Помол сырьевой смеси производился по мокрому способу. Полученный шлам имел влажность около 47%. Растекаемость шлама при этой влажности составляла 55—56 *мм*. Во избежание загустевания шлама до подачи в печь его непрерывно перемешивали в мельнице. Сырьевая смесь обжигалась во вращающейся печи опытного завода НИИЦемента. Процесс усвоения извести и формирования клинкера при обжиге сырьевой смеси с белитовым шламом происходил более интенсивно, чем при обжиге сырьевой смеси обычного состава на основе известняка и глины. Свободная известь в клинкере практически отсутствовала ($CaO_{св}$ = = 0,13%). Нерастворимый остаток составил 0,22%. В процессе обжига не наблюдалось признаков появления сваров и колец в печи. Клинкер был хорошо спекшийся, мелкозернистый, с равномерным зерновым составом, отчетливой кристаллизацией.

По данным петрографического анализа в клинкере содержалось до 50% алита, 20% белита и 30% промежуточного вещества. Кристаллы алита имели вытянутую форму, размеры — от 10 до 40 *мк*, чаще — 20 *мк*. Белит представлен зернами округлой формы, иногда с зазубренными краями, размерами от 10 до 20 *мк*. В кристаллах алита наблюдались в большом количестве остаточные зерна белита. Промежуточное вещество содержало в основном алюмоферриты кальция и тонкозернистую массу. В составе промежуточного вещества методом прокрашивания

определено 7% C_3A. Свободная известь микрохимической реакцией не обнаружена. Результаты физико-механических испытаний цемента, полученного из опытного клинкера, приведены в табл. 2. Полученный цемент практически отвечает требованиям, предъявленным к марке «600», а по пределу прочности при сжатии даже значительно превосходит ее.

Высокая удельная поверхность белитового шлама и наличие в шламе значительных количеств алюминатов кальция вызвали необходимость постановки опытов по проверке склонности белитового шлама и сырьевой смеси на его основе к осаждению и загустеванию. Параллельно изучались также свойства сырьевых смесей из нефелинового шлама.

Таблица 2

Результаты физико-механических испытаний цемента

Удельн. поверхн., $см^2/г$	Остаток на сите		Норм. густота цем. теста, %	Сроки схватывания, *ч-мин*		Время твердения							
						3 сут.	7 сут.	28 сут.	3 мес.	3 сут.	7 сут.	28 сут.	3 мес.
	№ 02	№ 0085		начало	конец	Предел прочности, *кг/см²*							
						при сжатии				при растяжении			
В растворе жесткой консистенции													
3000	0,4	3,08	24,5	3—45	4—55	504	604	729	741	25,3	27,7	31,6	33,1
В растворе пластинчатой консистенции													
3000	0,4	3,08	0,46*	—	—	214	254	336	510	36,4	43,7	61,9	70,1

* В/Ц — водоцементное отношение.

Полученные сравнительные результаты показали, что сырьевая смесь на основе белитового шлама осаждается в меньшей степени, чем смесь на основе нефелинового шлама, а склонность к загустеванию у нее больше.

Проверка в производственных условиях цементного завода возможности использования белитового шлама в качестве компонента сырьевой смеси не дала положительных результатов. Добавка только 10% белитового шлама (взамен глинистого компонента) вызывала значительное загустевание сырьевого шлама, что не позволило рекомендовать белитовый шлам в качестве сырьевого компонента при производстве портландцемента по мокрому способу.

Использование белитового шлама в качестве добавки к портландцементу основывается на наличии в белитовом шламе частично гидратированных клинкерных минералов.

Специальные опыты по введению в цемент белитового шлама, предварительно высушенного при температурах 110 и 500° С, были проведены с использованием проб клинкера двух заводов, содержавших различное количество C_3A (табл. 3). Предварительно высушенный белитовый шлам добавляли в количестве 10, 15 и 25% от веса смешанного портланд-цемента. Помол осуществлялся в лабораторной мельнице до удельной поверхности 3000 $см^2/г$, а белитовый шлам — до получения порошка без комочков (5—10 *мин*). При этом было выявлено несоответствие между величиной удельной поверхности и остатком на сите № 0085, который увеличивался по мере измельчения белитового шлама. Объяснить это можно агрегацией частиц высокодисперсного шлама (уд. поверхность исходного материала 5000—6000 $см^2/г$).

Таблица 3

Химико-минералогическая характеристика использованных проб клинкера (в %)

п.п.п.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Сумма	Нерастворим. остаток	$CaO_{своб}$	Расчетный минералогический состав, %			
										C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Клинкер завода «Комсомолец»													
1,92	22,48	4,64	4,8	63,79	1,46	0,71	99,8	0,56	0,08	54	24	4	15
Клинкер завода «Гигант»													
2,71	20,16	7,17	3,69	61,69	3,54	0,21	99,47	0,55	0,27	44	24	13	11

Раздельно измельченные клинкер, белитовый шлам и гипс были смешаны также в лабораторной мельнице, загруженной небольшим количеством цильпебса.

Результаты физико-механических испытаний приведены в табл. 4.

Удельная поверхность цемента возрастает по мере увеличения добавки белитового шлама, а нормальная густота цементного теста изменяется весьма незначительно. Сроки схватывания цемента с увеличением содержания добавки сокращаются. Это особенно заметно проявляется при добавке 25% белитового шлама, предварительно высушенного при 500° С,

Таблица 4

Результаты физико-механических испытаний цементов с добавкой белитового шлама

Состав смеси	T сушки белитового шлама, °С	Удельн. поверхность, $см^2/г$	Нормальн. густота теста, %	Сроки схватывания		Предел прочности при сжатии (в $кг/см^2$) через				Предел прочности при растяжении (в $кг/см^2$) через			
				начало	конец	3 сут.	7 сут.	28 сут.	3 мес.	3 сут.	7 сут.	28 сут.	3 мес.
Клинкер завода «Комсомолец» + 5% гипса													
100% клинкера	—	3000	25,25	4 ч 05 мин	5 ч 05 мин	408	581	616	683	22	24	32	35
90% клинкера + 10% белитового шлама	110	3630	24,75	3 05	4 55	496	542	546	741	25	26	31	36
85% клинкера + 15% белитового шлама	110	3760	25,40	3 25	4 30	473	557	579	721	24	23	28	36
75% клинкера + 25% белитового шлама	110	4150	24,5	2 35	4 50	438	519	569	725	21	25	26	32
90% клинкера + 10% белитового шлама	500	4530	24,5	1 00	4 35	554	573	683	737	28	26	28	36
85% клинкера + 15% белитового шлама	500	4740	25,0	1 10	3 30	515	546	704	787	29	29	35	39
75% клинкера + 25% белитового шлама	500	5080	25,25	0 50	1 35	504	565	599	712	27	27	28	35
Клинкер завода «Гигант» + 5% гипса													
100% клинкера	—	3280	23,75	3 ч 00 мин	4 ч 50 мин	374	466	581	662	20	20	27	28
90% клинкера + 10% белитового шлама	110	4830	25	1 35	2 40	437	512	593	636	23	24	28	30
85% клинкера + 15% белитового шлама	110	4320	5,1	1 15	2 25	420	499	593	642	20	21	28	31
75% клинкера + 25% белитового шлама	110	4390	23,75	0 0	1 55	349	369	450	422	16	17	19	21
90% клинкера + 10% белитового шлама	500	3890	24,5	1 05	3 40	421	479	581	629	23	21	28	24
85% клинкера + 15% белитового шлама	500	4300	26	1 00	2 45	414	491	616	675	25	20	31	28
75% клинкера + 25% белитового шлама	500	4490	25,75	0 35	1 20	398	433	565	628	22	24	26	28

и при применении клинкера с повышенным содержанием C_3A. В последнем случае схватывание начинается через 35 *мин* после затворения, т. е. цемент перестает отвечать требованиям стандарта.

Анализируя прочностные показатели, можно отметить, что они, как правило, повышаются в первые сроки твердения при введении в состав смешанных цементов белитового шлама, обожженного при 500—600° С. Это указывает на целесообразность предварительной сушки шлама при 500—600° С.

Однако при повышенном содержании в клинкере C_3A количество добавляемого белитового шлама не должно превышать 15%, так как при более высокой добавке сроки схватывания сокращаются.

Использование белитового шлама в качестве самостоятельного вяжущего вещества вполне возможно. Путем разрушения пленок гидратных новообразований, обволакивающих зерна минералов, можно значительно активизировать вяжущие свойства белитового шлама.

Для уточнения оптимальной температуры сушки был проведен комплексный термографический анализ белитового шлама на усовершенствованном приборе ПК-52 с непрерывным взвешиванием анализируемого образца. На полученной термограмме обнаружены три эндотермических эффекта при 167, 472 и 758° С, причем большая часть потерь веса образца приходится на интервал температур 167—472° С. В этом температурном интервале происходит частичная дегидратация гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. Следовало ожидать, что сушка белитового шлама при 500° С выявит в большей степени его вяжущие свойства.

Это предположение подтвердилось при экспериментальной проверке активности вяжущих, полученных путем тонкого помола высушенного при различной температуре шлама с гипсом (табл. 5).

Таблица 5

Характеристика цементов из белитового шлама, высушенного при различной температуре

Состав смеси, %					Сроки схватыван.		Остаток на сите, %		Время твердения							
белитов. шлам	гипс	T сушки, °С	Удельн. поверхность, $см^2/г$	Нормальная густота, %	начало	конец	№ 02	№ 0085	7 сут.	28 сут.	3 мес.	3 года	1 сут.	28 сут.	3 мес.	3 года
									Предел прочности, $кг/см^2$							
									при сжатии				при растяжении			
100	5	110	8800	26,00	2 *ч* 30 *мин*	4 *ч* 35 *мин*	10,3	25,8	17	71	98	Не опр.	0,0	8,9	9,2	Не опр.
100	5	200	9020	36,00	1 30	2 20	10	21,8	31	75	86		9,0	9,0	12,6	
100	5	350	9070	37,25	0 30	0 50	12,56	19,12	71	106	140		8,9	10,0	15,9	
100	5	500	8600	34,25	0 10	0 15	10,24	25,4	208	212	322	580	9,3	15,0	19,7	34,6
100	16	500—600	7868	35,00	0 20	0 40	8,64	25,16	238	304	337	630	15,4	22,0	29,1	37,2

Отличительной особенностью этих вяжущих являются короткие сроки схватывания. Была предпринята попытка удлинить сроки схватывания путем перевода образующихся при твердении гидроалюминатов кальция в гидросульфоалюминат кальция, для чего к высушенному белитовому шламу добавлялось большее количество гипса. Как показали опыты, в первые сутки твердения вяжущего из белитового шлама может химически связаться около 16% гипса. Из данных табл. 5 видно, что вяжущее, приготовленное путем помола высушенного при 500—600° С белитового шлама с 16% двуводного гипса, имело несколько меньшую скорость схватывания и более высокую активность. Испытания такого вяжущего после трех лет твердения в нормальных условиях показало непрерывное на-

растание прочности. Активность белитошламового вяжущего к трем годам составляла 580—630 *кг/см²*.

В настоящее время работает цех по производству белитошламового цемента. Температура сушки шлама повышена до 700° С.

Опыт работы цеха в течение одного года показал, что выпускаемый белитошламовый цемент имеет довольно постоянный состав с активностью 200—250 *кг/см²*.

Испытание вяжущего из белитового шлама в бетонных образцах (табл. 6) также подтвердило его высокое качество. Заполнителями при изготовлении бетонных образцов служили речной песок и гранитный щебень. Бетонные смеси укладывались на лабораторной виброплощадке с числом колебаний 3000 в 1 *мин* и амплитудой 0,35 *мм*.

Таблица 6

Результаты испытания вяжущих из белитового шлама в бетонах

Состав вяжущего	Состав бетона	В:Ц	Расход вяжущ., *кг/м³*	Осадка конуса, *см*	Удобоукладываемость, *сек*	Объемный вес бетонной смеси, *кг/м³*	Предел прочности при сжатии (*кг/см²*) через		
							3 сут.	7 сут.	28 сут.
100% шлама +	1 : 1,16 : 2,15	0,5	472	0	20	2270	130	163	200
+ 5% гипса	1 : 1,54 : 2,86	0,65	363	8	7	2290	63	95	122
100% шлама +	1 : 1,07 : 1,99	0,5	495	0	35	2260	203	227	268
+15% гипса	1 : 1,47 : 2,73	0,65	380	8	7	2300	99	126	159

Ввиду повышенной водопотребности бетонной смеси пришлось увеличить расход вяжущего для сохранения заданного водоцементного отношения.

Бетонная смесь из этого вяжущего хорошо укладывается и на протяжении 30—40 *мин* начинает загустевать, приобретая структурную прочность, в результате чего дальнейшая работа с нею практически оказывается невозможной. Однако проведенные опыты показали, что, несмотря на короткие сроки схватывания, вяжущее из белитового шлама может найти применение для изготовления различных строительных деталей.

Бетонные образцы характеризуются достаточно высокой прочностью уже в 3-суточном возрасте. Отношение 3-суточной прочности к 28-суточной лежит в пределах 0,6—0,7. Это дает основание предполагать, что бетонные изделия из нового вяжущего уже через трое суток твердения могут приобрести отпускную прочность.

Присущий белитовому шламу белый цвет позволяет изготовлять из него отдельные изделия для облицовки или архитектурные детали светлых тонов. В лабораторных условиях были изготовлены путем добавки к белитовому шламу различных красящих пигментов (охры, сурика и хрома) вяжущие различных оттенков.

В течение семи лет хранения в различных условиях они сохранили цвет и прочность. Такие вяжущие могут найти применение при изготовлении цветной штукатурки и цветных облицовочных изделий.

ВЫВОДЫ

1. Белитовый шлам является ценным промышленным отходом, который после сушки при 500—600°С и последующего помола с 8—15% двуводного гипса через 28 суток обладает прочностью нормального твер-

дения 200—300 *кг/см*^{2}. Прочность такого вяжущего через три года нормального твердения составляет 580—630 *кг/см*^{2}.

2. Белитовый шлам может быть использован:

а) как добавка к портланд-цементному клинкеру в количестве до 15% от веса портланд-цемента;

б) как вяжущее вещество с активностью 200—300 *кг/см*^{2}.

3. Вяжущее из белитового шлама с добавкой до 16% гипса может найти применение для изготовления строительных деталей. Бетонные изделия из белитошламового вяжущего в трехсуточном возрасте могут приобрести отпускную прочность.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Логвиненко, Г. Д. Урываева. Авторское свидетельство № 90842, Бюлл. изобр., № 7, 1951.
2. А. Т. Логвиненко, Г. Д. Урываева. О роли двухкальциевого силиката в твердении сульфатного шлама. Тр. ХМИ ЗСФАН, вып. 5. Новосибирск, 1951.
3. А. Т. Логвиненко, Г. Д. Урываева. Вяжущий строительный материал из отходов производства. Тр. ХМИ СО АН СССР, Новосибирск, 1958.
4. А. Т. Логвиненко, Г. Д. Урываева. Вяжущее из отходов производства. Тр. ХМИ ЗСФАН, СССР, вып. 8. Новосибирск, 1954.
5. М. И. Гершман, М. Г. Толочкова. Использование белого шлама в производстве цемента и в качестве самостоятельного вяжущего. Тр. НИИЦемента, вып. 14, 1960.
6. П. П. Будников, М. Г. Толочкова, И. Я. Лейченко. Вяжущий материал из белого шлама и гипса, Науч. сообщ. НИИЦемента, № 16, 1963.
7. П. П. Будников, М. Г. Толочкова, И. Я. Лейченко. Исследование технологических свойств белого шлама. Науч. сообщ. НИИЦемента, № 19 (50), 1965.

Г. Д. УРЫВАЕВА

(Институт физико-химических основ переработки минерального сырья СО АН СССР, г. Новосибирск)

ШЛАМОВЫЕ ОТХОДЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Перспективным планом развития народного хозяйства СССР на ближайшие 20 лет предусматривается большое расширение производства алюминия и ряда других металлов. В связи с этим все более будет увеличиваться количество отходов — так называемых шламов. В исследовании этих отходов определились три направления: 1) получение шламо-цемента, 2) получение портланд-цемента (возможно из двухкомпонентной сырьевой шихты), 3) изготовление строительных деталей и изделий методом водотепловой обработки.

В течение ряда лет нами исследовались по всем этим трем направлениям нефелиновые, бокситовые, сульфатные и белые шламы с одинаковым изучением химизма процесса спекания соответствующих шихт и разработкой способов и технологий.

На основании того, что во всех перечисленных шламах обязательно присутствуют некоторые клинкерные минералы и химический состав шламов характеризуется преобладанием суммы окислов CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, оказалось возможным определить область шламов в тройной диаграмме $CaO — SiO_2 — R_2O_3$ (рис. 1). Шламы заняли место между портланд-цементом, основным доменным шлаком и глиноземистым цементом. Общим для всех перечисленных шламов явилось преобладание двухкальциевого силиката, наличие алюминатов кальция, иногда ферритов кальция. Все клинкерно-цементные минералы в большей или меньшей степени гидратированы; следовательно, в шламах всегда присутствовала связанная вода. Дополнительно в шламах обнаружены углекислый кальций и некоторые продукты побочных реакций, протекающих при получении шлама. В сульфатных шламах присутствовали соединения серы в различной степени окисления и в том числе сернокислый кальций [1, 2].

В соответствии с характеристикой вещественного состава шламов использование их для получения шламовых цементов или деталей и изделий методом водотепловой обработки основано на активной роли силикатов и алюминатов [3, 4]. Дополнительно поставленными опытами проверено влияние основных факторов получения шлама и шламового цемента на синтезированные клинкерно-цементные минералы. Проведена гидрохимическая, а затем термическая обработка этих минералов, их помол и определение физико-механических свойств.

Процесс гидрохимической обработки двухкальциевого силиката при Т:Ж = 1:2 характеризовался увеличением количества связанной воды в зависимости от увеличения продолжительности взаимодействия минерала с водой и температуры в системе двухкальциевый силикат — добавка —

вода. Данные рентгенофазового и термического анализов продуктов гидратации приведены на рис. 2 и 3. Характерно наличие новообразований в зависимости от температуры среды и наличия добавок (гидрата окиси натрия или кальция). Практический вывод — наибольшая часть связанной воды может быть удалена при нагревании в интервале 500—700° С. Для физико-химических испытаний продукты гидрохимической обработки γ- и β-двухкальциевого силиката подвергнуты термической обработке в электропечи при 600, 800 и 1000° С и затем измельчены до полного прохождения через сито № 90. В результате проведенных испытаний выявлен интересный факт: у продукта гидрохимической обработки γ-двухкальциевого силиката, обладающего, как известно, слабыми вяжущими свойствами, после термообработки повысилась способность к схватыванию и твердению до уровня β-двухкальциевого силиката. Наиболее ярко эта особенность проявилась после гидрохимической обработки при 80—90° С и последующей термической обработки при 600—800° С. Для продукта гидратации β-двухкальциевого силиката лучшие показатели механической прочности также были получены после термообработки при 600° С [5].

Результаты гидратации двухкальциевого феррита в термостате (т. е. при тех же условиях, что и γ — β-двухкальциевого силиката) показали, что воздействие воды на двухкальциевый феррит при 45—95° С сопровождается появлением новообразований, формирование кристаллических форм которых улучшается с повышением температуры. На основании ДТА, выполненного для некоторых продуктов взаимодействия двухкальциевого феррита с водой, констатировано присутствие свободной извести и гидроферрита кальция, рис. 4. Далее, на основании физико-химических исследований и химического анализа установлено, что взаимодействие двухкальциевого феррита с водой зависит от соотношения твердого к

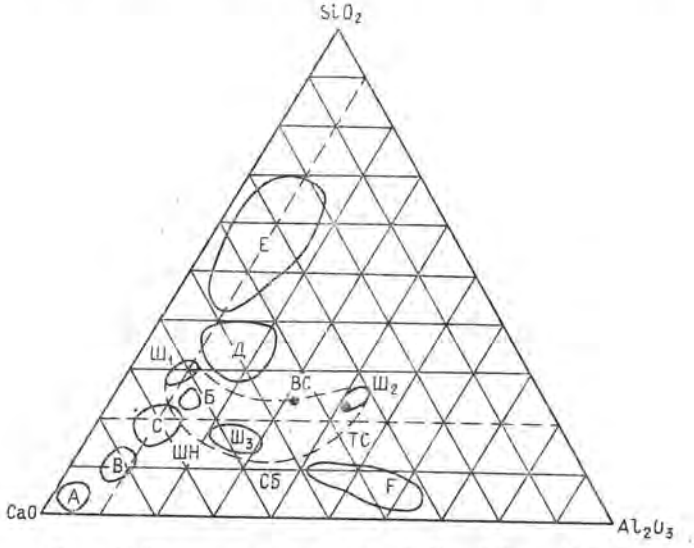


Рис. 1. Шламы в диаграмме $CaO — SiO_2 — Al_2O_3$:

А — воздушная известь; Б — белый шлам; В — гидравлическая известь; Д — основной доменный шлак; Е — кислый шлак; F — глиноземистый цемент; $Ш_1$ — шлак сульфатно-зольный; С — портландцемент; $Ш_2$ — шлам сульфатно-бокситовый (бокситы Майского м-ния); $Ш_3$ — шлам сульфатно-бокситовый (бокситы Обуховского м-ния); ВС — шлам Волховский (содово-бокситовый); СБ — шлам содово-бокситовый по АЗ; ТС — шлам Тихвинский (содовый); ШН — шлам нефелиновый.

жидкому и температуры среды. Трех-четырехкратное затворение минерала водой с последующим твердением и растиранием способствует присоединению воды без выделения свободной извести. Гидротермальная обработка (при 8 *ат* в течение 48 *ч*) направляет процесс по пути гидролиза до образования однокальциевого гидроферрита и свободной извести. Водотепловая обработка в суспензии Т : Ж = 1 : 2 при 60—95° С

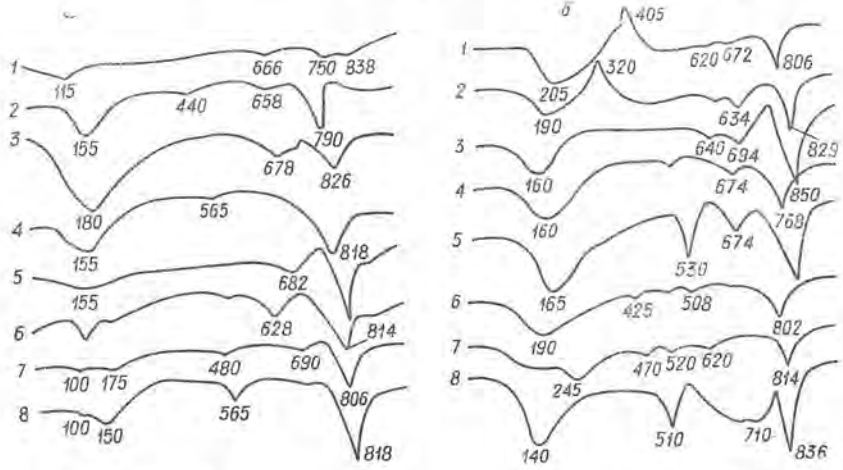


Рис. 2. **Кривые ДТА продуктов гидратации двухкальциевого силиката:**
а — γ-модификации, *б* — β-модификации
1—4 — гидратация проведена при 40, 60, 80 и 90° С соответственно; *5* — при 80° С в присутствии 5 *г/л* NaOH; *6* — то же, при 25 *г/л* NaOH; *7* и *8* — при 80° С в присутствии 4,5 и 9,0% $Ca(OH)_2$ соответственно.

сопровождается гидролизом. Повышение температуры и давления способствует формированию кристаллической фазы новообразований [6]. Исследование трехкальциевого алюмината в присутствии извести и гипса подтвердило известные данные. Отмечено образование натриево-кальциевого гидроалюмината в присутствии едкого натра в системе трехкальциевый алюминат — добавка — вода. Исследование системы четырехкальциевый алюмоферрит — добавка — вода рассматривалось в итоге как две предыдущих системы. В шламах, как правило, четырехкальциевый алюмоферрит отсутствует вследствие гидролиза его при взаимодействии с водой или водно-щелочной средой.

В шламах, как известно, преобладают продукты реакций клинкерно-цементных минералов с водой в состоянии суспензии. Термическая обработка шламов обеспечивает дегидратацию минералов в зависимости от температуры, оказывает положительное влияние на улучшение вяжущих свойств шламов. На большом количестве проб различных шламов установлено, что оптимум температуры, необходимой для получения лучшего качества шламового цемента находится в интервале 300—700° С и зависит от вещественного состава шлама: количества двухкальциевого силиката и разновидности гидросиликата, соотношения двухкальциевого силиката и алюминатов кальция в шламе. Например, наличием двухкальциевого силиката, в том числе в виде гидросиликата, преимущественно гиллебрандита, в значительной степени объясняется целесообразность термообработки белитовых шламов при 500—600° С. Нельзя исключать и роль других составляющих. Например, в процессе термической обработки сульфатных шламов происходит наряду с гидратацией, частичная десульфуризация, имеющая наибольшую скорость при 300—

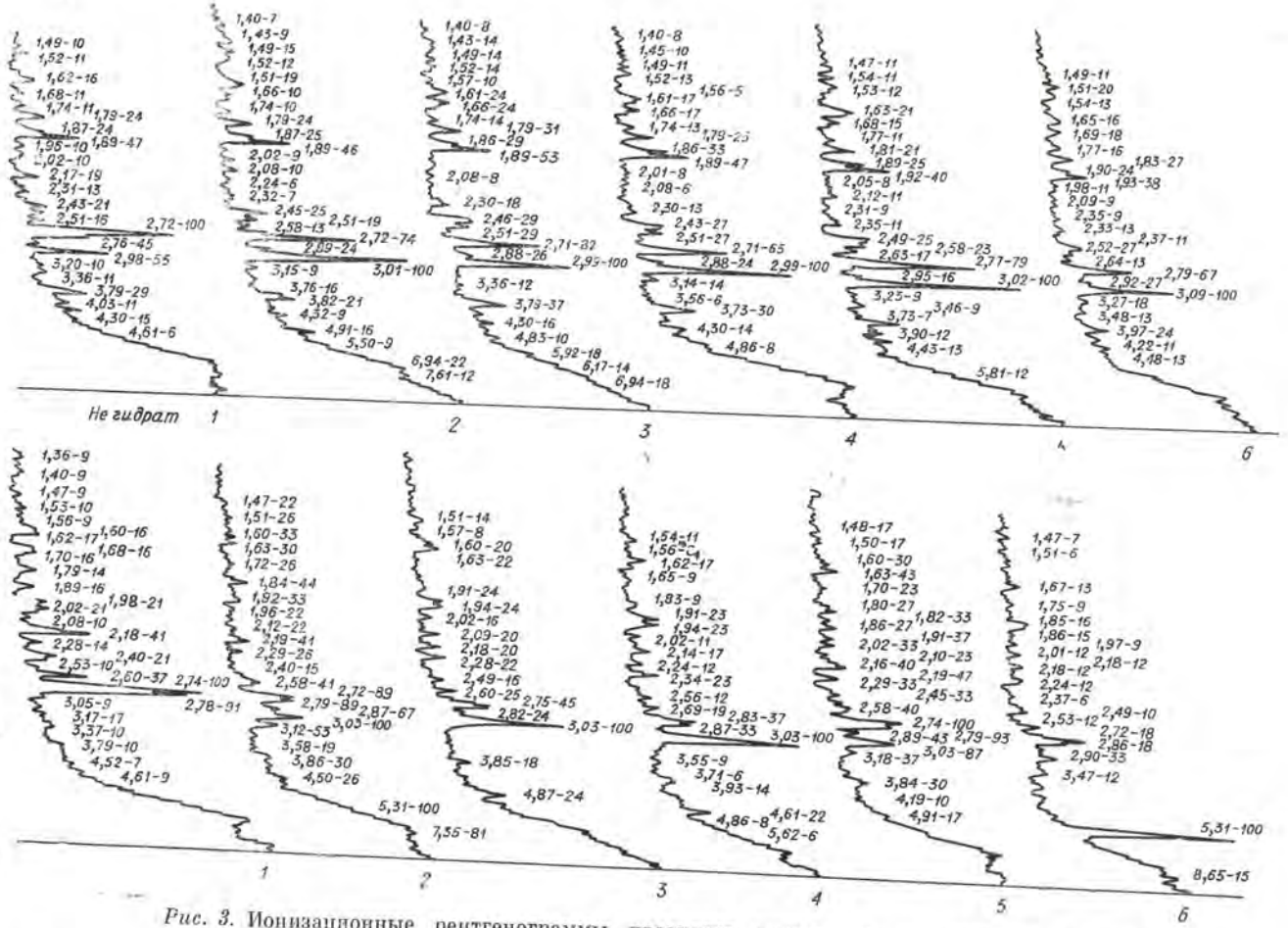


Рис. 3. Ионизационные рентгенограммы продуктов гидратации двухкальциевого силиката: *а* — γ-модификации, *б* — β-модификации

1 — негидратированный силикат; *2* — гидратирован при 80° С в присутствии 5 *г/л* NaOH; *3* — гидратирован при 80° С в присутствии 4,5% $Ca(OH)_2$; *4* — то же, при 9% $Ca(OH)_2$; *5* — гидратирован при 80° С в присутствии 25 *г/л* NaOH; *6* — гидратирован при 90° С.

400° С и продолжающаяся до 700—760° С. Общая степень десульфуризации при этом составляет 35—45%. Остальное количество недоокисленной серы подвергается сульфатизации. Происходит также значительное окисление двухвалентного железа. Некоторый оптимум температур для сульфатных шламов лежит в интервале 300—600° С. Наличием комплекса составляющих шлам соединений определяется оптимум температуры термообработки шлама, обеспечивающей лучшие физико-механические свойства сухого молотого шлама.

Влияние извести и гипса при использовании шламового цемента является важным фактором, обеспечивающим гидратацию и твердение.

На основании большого числа экспериментальных данных по исследованию шламов и клинкерно-цементных минералов в сочетании с известными теоретическими положениями о процессах гидратации и твердения цементов были предложены формулы для определения количества добавки, необходимой

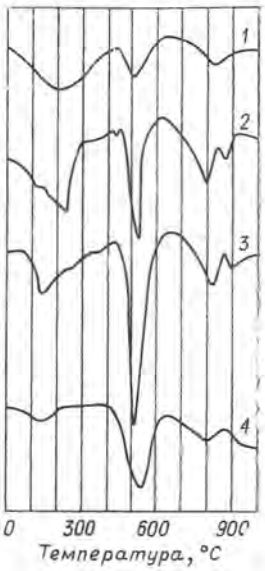


Рис. 4. Кривые продуктов гидратации двухкальциевого феррита при Т : Ж = 1 : 2 и температурах *1* — *4* — 45, 60, 80 и 95° С соответственно.

при получении шламового цемента с близкими к оптимальным свойствами. Установлено, что количество извести, которое требуется в качестве добавки к шламу, может быть рассчитано по формуле

$$CaO = 1{,}1Al_2O_3 + 0{,}12CaO \cdot SiO_2 + q,$$

где CaO — добавка извести в процентах к общему весу смеси;

Al_2O_3 — содержание глинозема в процентах в шламе;

$2CaO \cdot SiO_2$ — количество двухкальциевого силиката в шламе,

q — поправочный коэффициент на содержание глинистых примесей в извести, обычно равный 0,2—0,5%.

Количество гипса, которое должно быть добавлено к шламу, следует определять в зависимости от содержания глинозема в шламе по формуле $CaSO_2 = 1{,}24Al_2O_3$.

По общему содержанию алюминатов и силикатов, а также их соотношению белитовые шламы целесообразно классифицировать дополнительно по содержанию глинозема на белитовые высокоалюминатные с содержанием глинозема более 5% и белитовые низкоалюминатные с количеством глинозема меньше 5%.

Наиболее желательно, с точки зрения получения шламового вяжущего лучшей активности, отношение силикатов к алюминатам в пределах от 3 : 1 до 4 : 1.

Присутствие соединений железа, серы и некоторых других элементов может в некоторой степени изменить последнее условие при использовании шлама для получения доброкачественного шламового цемента.

Качество шламового вяжущего характеризуется пониженным коэффициентом отношения предела прочности при сжатии к таковому при растяжении.

Шламовое вяжущее может рассматриваться как местный строительный материал, процессы схватывания и твердения которого достаточно выяснены. Использование шламовых отходов возможно не только для получения портланд-цемента, но и для производства шламовых цементов различных марок.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Логвиненко, Г. Д. Урываева. Сульфатный шлам как сырье для производства вяжущих строительных материалов. Тр. ХМИ ЗСФАН, вып. 15, 1960.
2. Г. Д. Урываева. Шламовые отходы металлургической промышленности и их использование.— В кн.: «Твердение известково-глинистых смесей и шламовых отходов». Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1964.
3. А. Т. Логвиненко, Г. Д. Урываева. Авторское свидетельство № 84397. Бюлл. изобр., № 7, 1950.
4. А. Т. Логвиненко, Г. Д. Урываева. Авторское свидетельство № 90842. Бюлл. изобр., № 7, 1951.
5. Г. Д. Урываева. О вяжущих свойствах γ-двухкальциевого силиката. Изв. Сиб. отд. АН СССР, серия хим. наук, 1965, № 7, вып. 2.
6. Г. Д. Урываева. О взаимодействии двухкальциевого феррита с водой. Изв. Сиб. отд. АН СССР, серия хим. наук, 1965, № 7, вып. 2.

Л. А. КРОЙЧУК

(ВНИИСтром, Московская обл.)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОНОКАЛЬЦИЕВЫХ ШЛАМОВЫХ ОТХОДОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРТЛАНД-ЦЕМЕНТА

При извлечении глинозема и щелочных продуктов из различных алюмосиликатных пород известным методом в качестве отхода основного производства получается монокальциевый шлам МКШ [1]. На одну тонну глинозема получается около четырех тонн такого шлама. Рентабельность метода существенно зависит от рационального использования шламовых отходов.

Химико-минералогический состав монокальциевых шламов определялся в характерных пробах свежеприготовленных шламов, высушенных до влажности 5—7%, поступивших из Всесоюзного научно-исследовательского алюминиево-магниевого института (ВАМИ). Пробы представляли собой высокодисперсные порошки.

Таблица 1

Химический состав монокальциевых шламов, полученных из различных алюмосиликатных пород (в %)

Наименование материала	п.п.п.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	Σ	Модули	
											силикат.	глинозем.
МКШ-1 получен при переработке нефелиновых сиенитов Кия-Шалтырского месторождения	19,23	36,39	1,98	4,69	36,18	0,88	0,07	0,80	0,76	100,98	5,45	0,42
МКШ-2 получен при переработке нефелиновых сиенитов Ужурского месторождения	17,76	31,36	3,56	7,61	35,79	2,01	0,46	1,48	0,12	100,10	2,80	0,47
МКШ-3 получен при переработке анальцимовых песчаников Гелатского месторождения	17,12	33,24	5,42	5,22	35,07	1,37	0,24	2,14	0,09	99,91	3,12	1,04

Химический анализ (табл. 1) свидетельствует о том, что в МКШ отношение $CaO : SiO_2$ близко к единице, а содержание щелочных соединений колеблется в широких пределах. При спектроскопическом определении содержания в МКШ различных элементов по методике [2] не обнаружено каких-либо других примесей, кроме 0,3—0,4% TiO_2.

Определение, проведенное с помощью низкотемпературной адсорбции азота [3], показало, что этим материалам присуща высокая дисперсность — удельная поверхность различных проб колебалась от 10 до 15 $м^2/г$.

Удельный вес МКШ, измеренный пикнометрическим методом в абсолют
ном спирте при вакууме 10—12 *мм рт. ст.*, составляет величину 2,3—
2,5 *г/см*^{3}. При ДТА монокальциевый шлам характеризуется лишь силь
ным экзотермическим эффектом в температурном интервале 820—860° С
Снятые на дифрактометре УРС 50И ионизационные рентгенограммы мо
нокальциевых шламов имеют четкий дифракционный максимум, отвечаю
щий межплоскостному расстоянию 3,04—3,06 Å. На многих рентгенограм

Образцы из МКШ 1:

1 — необожженный; *2—4* — обожженные при 800, 1100, 1130° С соответственно.

мах МКШ имеется и дифракционный максимум 1,83 Å. По совокупност
данных физико-химических исследований (экзотермический эффект 820—
860° С; межплоскостные расстояния 3,04—3,06 и 1,83 Å; отношени
$CaO : SiO_2$ близко к единице, а также довольно высокое значение потер
при прокаливании) можно сделать вывод о содержании в монокальци
вых шламах однокальциевых гидросиликатов группы CSH(B) [4].

С точки зрения возможности использования МКШ в качестве сырье
вого компонента портланд-цементной шихты следует подчеркнуть спо
собность этого материала к расплавлению при умеренных (порядк
1200° С) температурах. Для наблюдения изменений, происходящих пр
обжигах МКШ, из них при давлении 120 *кг/см*^{2} были спрессованы об
разцы особой формы (см. рисунок, поз. *1*), которые затем обжигалис
при 800, 900, 1000, 1100, 1110, 1120 и т. д. до 1250° С в специальны
зажимах, обеспечивающих воздействие в процессе нагрева небольшо
постоянной по величине нагрузки, эти исследования были выполнены н
установке, представляющей собой часть высокотемпературного вискози
метра [5].

Приведенные изображения некоторых образцов из МКШ-1 достато
но представительны: поведение других монокальциевых шламов при на
гревании носит аналогичный характер. Наблюдающаяся при 800—900°
потеря гидратной воды сопровождается значительной усадкой и упло
нением образца (см. рисунок, поз. *2*), далее до 1100° С образе
практически не изменяется. При 1100° С (поз. *3*) в связи с тем, ч
в обжигаемом образце начинает увеличиваться количество расплава, о
разец теряет форму (изменение положения головки относительно ве
тикальной оси).

Вследствие увеличения содержания расплава образец имеет знач
тельную усадку, после охлаждения имеет характерный стеклянный блес
При 1180° С образец окончательно расплавляется. У других монокал
циевых шламов расплавление происходит при несколько иных температ
рах, однако в наших опытах значение верхнего предела интервала ра
мягчения МКШ не превосходит 1250° С. Известно, что расплав соста
однокальциевого силиката образуется при 1540° [6], однако имеющие

в монокальциевых шламах примеси Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO и, особенно, щелочных соединений значительно снижают температуру плавления.

Монокальциевый шлам может рассматриваться как кремнеземсодержащий компонент при производстве цемента [7]. Состав исследованных сырьевых смесей из монокальциевых шламов и карбоната кальция приведен в табл. 2. Обжиг их в виде гранул 5—6 *мм* в диаметре выполнен в горизонтальной лабораторной силитовой печи, предварительно нагретой до конечной предполагаемой температуры.

Таблица 2

Химический состав сырьевых смесей на основе монокальциевых шламов (в %)

№ сырьевой смеси	Состав смеси	п.п.п.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	Σ	Коэффициент насыщения	Модули		Содержание активн. CaO, % *
													силикатн.	глиноземн.	
1	МКШ-1 + $CaCO_3$	31,61	18,20	0,99	2,35	46,09	0,44	0,04	0,40	0,35	100,47	0,86	5,44	0,42	30,0
2	»	31,91	16,81	0,92	2,18	45,56	0,41	0,04	0,41	0,37	98,60	0,92	5,42	0,42	37,7
3	»	32,72	14,34	3,21	1,75	46,40	0,35	0,03	0,35	0,31	99,46	1,00	2,91	1,86	41,1
4	МКШ-3 + $CaCO_3$	30,97	16,12	2,63	2,53	45,85	0,66	0,12	1,04	0,44	100,37	0,9	3,13	1,04	41,7
5	МКШ-2 + $CaCO_3$	30,38	16,28	1,84	3,95	45,51	1,04	0,24	0,77	0,06	100,63	0,9	2,81	0,47	38,8

* Под активной CaO понимается окись кальция, содержащаяся в углекислом кальции сырьевой смеси и освобождающаяся в процессе его декарбонизации.

Выдержка при заданной температуре изменялась от 15 до 120 *мин*. После обжига спеки охлаждались до температуры помещения. В обожженных пробах этило-глицератным методом определено содержание свободной CaO. Степень усвоения CaO дана в табл. 3.

При исследовании процессов минералообразования в цементных сырьевых смесях на монокальциевом шламе с помощью высокотемпературной рентгеновской установки и петрографического анализа полученных спеков установлено появление значительного количества алита уже при 1300° С. Процесс клинкерообразования завершается при умеренных выдержках 1350—1400° С.

Ускорение клинкерообразования при обжиге сырьевых смесей на монокальциевом шламе по сравнению с шихтами на белитовом шламе [8] является следствием взаимодействия высокоактивных «в момент образования» CaO и волластонита. Процесс образования белита завершается к моменту появления алита и поэтому ни CaO, ни белит не снижают существенно своей реакционной способности в результате рекристаллизации, что имеет место в шихтах на белитовом шламе.

Физико-механические свойства полученного цемента после помола клинкера с 5% гипса до удельной поверхности порядка 3000 $см^2/г$ по прибору ПСХ-2 определялись на кубах 1,41 × 1,41 × 1,41 *см* и призмах 1×1×3 *см*, параллельно с цементами, полученными из сырьевых смесей 1, 2, 3, испытывался цемент «В», полученный на Волховском заводе из четырехкомпонентной сырьевой смеси на белитовом шламе с добавкой 5% гипса (прочностные показатели цемента «В» по ГОСТу 310—41 и ГОСТу 310—60 свидетельствуют о том, что данный материал характеризуется маркой «500»). Результаты определения прочностых показателей (табл. 4) свидетельствуют о том, что полученные при обжигах шихт на основе монокальциевых шламов цементы не уступают высокоактивным цементам из четырехкомпонентных сырьевых смесей на основе белитового шлама.

Известно, что технологический процесс получения сырьевых шламов при использовании в качестве кремнеземсодержащего компонента белитового шлама связан с рядом трудностей, обусловленных наличием $\beta - C_2S$. Присутствие в белитовом шламе некоторого количества водорастворимых щелочей лишь облегчает загустевание и схватывание сырьевого шлама при складировании его до обжига. Кроме того, в силу большей разницы между удельным весом известняка (2,6) и белитового шлама (3,2) в производственных условиях [9] наблюдается расслаивание готовых сырьевых шламов. Монокальциевый шлам лишен этих недостатков. Основной его компонент, однокальциевый гидросиликат группы CSH (B) не обладает способностью к гидравлическому твердению. По удельному весу МКШ (2,3—2,5) весьма близок к известнякам. Следовательно, возможность расслаивания сырьевого шлама из-за большой разницы в удельных весах составляющих компонентов снижена.

Белитовый и монокальциевый шламы содержат щелочи (до 2,0% $Na_2O + K_2O$). Но так как в сырьевые смеси на МКШ требуется вводить большее количество известняка, чем в сырьевые смеси на белитовом шламе, валовое содержание щелочей в них будет ниже, чем в сырьевых смесях на основе белитового шлама. В результате при применении монокальциевых шламов будет получаться клинкер с меньшим (чем при использовании белитового шлама) количеством щелочей. Это будет способствовать расширению области применения полученных из МКШ цементов.

Таблица 3

Усвоение CaO в сырьевых смесях на основе монокальциевого шлама (в %)

T обжига, °C	Продолжительность обжига, *мин*				
	15	30	45	60	120
Сырьевая смесь 1					
1300	87,8	90,30	96,5	95,60	96,50
1400	94,8	95,1	98,3	100,0	100,0
Сырьевая смесь 2					
1100	27,7	46,5	51,1	54,0	55,0
1200	59,0	61,8	61,9	60,6	62,3
1300	79,2	88,2	86,9	87,5	89,0
1400	88,9	91,2	95,3	95,7	100,0
Сырьевая смесь 3					
1100	33,0	40,1	41,7	42,6	45,8
1200	52,0	53,2	54,7	55,2	62,4
1300	81,5	87,3	89,2	93,0	98,1
1400	93,0	96,2	96,9	98,2	100,0
Сырьевая смесь 4					
1200	63,4	64,4	65,0	66,3	67,2
1300	67,9	75,2	80,3	83,0	84,8
1350	86,3	90,9	93,8	96,6	96,4
1400	97,8	99,0	99,8	100,0	100,0
Сырьевая смесь 5					
900	8,8	10,5	10,5	—	—
1000	18,6	19,1	22,2	—	—
1100	44,0	57,8	68,3	—	—
1200	71,8	72,5	74,5	—	—
1300	83,5	87,5	96,5	—	—
1350	98,1	100,0	100,0	—	—

Таблица 4

Прочностные показатели цементов из сырьевых смесей на монокальциевых шламах (в малых образцах 1,41×1,41×1,41 и 1×1×3 *см*)

Обозначение цемента	Удельная поверхность, $см^2/г$	Добавка гипса, %	В/Ц	Предел прочности при сжатии, $кг/см^2$ через			Предел прочности при изгибе, $кг/см^2$ через		
				3 сут.	7 сут.	28 сут.	3 сут.	7 сут.	28 сут.
Цемент «1» . . .	3270	5	0,4	140	207	254	22,2	35,0	47,5
» «2» . . .	3350	5	0,4	108	194	278	20,1	38,3	50,4
» «3» . . .	3170	5	0,4	91	170	220	20,2	32,2	48,0
» «B» . . .	3080	5	0,4	112	175	205	23,2	37,2	56,0

ВЫВОДЫ

1. Монокальциевый шлам, являющийся отходом при извлечении алюминия из алюмосиликатных пород методом спекания высокощелочной шихты, может использоваться в производстве портланд-цементного клинкера в качестве кремнеземсодержащего компонента сырьевой смеси.

2. Исследованием процессов минералообразования в цементных сырьевых смесях на монокальциевом шламе с помощью высокотемпературного рентгеноструктурного анализа, а также петрографическим исследованием спеков из шихт, составленных из монокальциевого шлама и карбоната кальция, установлено, что при обжиге таких сырьевых композиций значительное количество алита появляется при 1300° С, а процесс клинкерообразования завершается при умеренных выдержках при 1350—1400° С.

3. Полученные при обжигах сырьевых смесей на монокальциевом шламе клинкеры по прочностным характеристикам не уступают клинкерам, полученным при обжигах шихт на белитовом шламе.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Китлер, Ю. А. Лайнер. «Нефелино-комплексное сырье алюминиевой промышленности». М., Металлургиздат, 1962.
2. С. М. Рояк, З. А. Кельцева. В сб. «Современные методы исследования силикатов и строительных материалов». М., Госстройиздат, 1960.
3. Д. С. Соминский, Г. С. Ходаков. Прибор для определения удельной поверхности дисперсных материалов методом низкотемпературной адсорбции азота. Научн. сообщ. ВНИИТИСМ, № 29, 1957.
4. Ю. М. Бутт, Л. Н. Рашкович. Твердение вяжущих веществ при повышенных температурах. М., Госстройиздат, 1961.
5. И. Н. Явиц. Тр. РОСНИИМС, вып. 25, 1962.
6. В. Эйтель. Физическая химия силикатов. М., ИИЛ, 1962.
7. С. М. Рояк, Л. А. Кройчук, Ю. Ф. Кузнецова. Авторское свидетельство № 154165, класс СО 46, 806, 3. Опубл. в Бюлл. изобр., 1963, № 8.
8. С. М. Рояк, Л. А. Кройчук, Ю. Ф. Кузнецова. Цемент, № 3, 8, 1963.
9. Л. С. Коган, К. Н. Зильберман, Е. В. Ребрик. Применение в цементном производстве отхода алюминиевой промышленности — белитового шлама. М., Промстройиздат, 1956.

П. И. БОЖЕНОВ, В. И. КАВАЛЕРОВА, А. Р. АЛЛИК
(Ленинградский инженерно-строительный институт)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕФЕЛИНОВОГО ШЛАМА В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Расширение сырьевой базы для производства вяжущих материалов в промышленных районах следует ориентировать на использование отходов промышленности, богатых силикатами, алюминатами и ферритами кальция и магния. Примером эффективного использования минерального сырья является комплексное производство из нефелиновых пород окиси алюминия, соды, поташа и цементов.

На строящемся Ачинском глиноземном заводе часть шлама будет использована для производства портланд-цемента и свыше миллиона тонн его будет ежегодно поступать в отвалы. Использование этой части шлама — важная народнохозяйственная задача. Как показывают многолетние исследования, проведенные на кафедре строительных материалов Ленинградского инженерно-строительного института (ЛИСИ), нефелиновый шлам является ценным сырьем для получения специальных безобжиговых вяжущих: цементов автоклавного твердения, обеспечивающих прочность изделий до 400—600 *кг/см*^{2}, низкотермичных цементов для массивных бетонных сооружений и цементов для строительных растворов и бетонов до марки «200» включительно.

По химическому составу (в %) нефелиновый шлам занимает промежуточное положение между цементным клинкером и доменными шлаками: SiO_2 — 26—30; CaO — 52—59; Al_2O_3 — 2,2—6,5; Fe_2O_3 — 2,1—5,5; R_2O — 1,0—2,5; п. п. п.—1,0—5,5.

Петрографические и рентгенографические исследования шлама показали, что он содержит 70—85% β—C_2S. Кроме того, шлам, полученный при щелочном способе производства глинозема методом спекания, может содержать феррит кальция (C_2F), алюмосиликаты натрия, небольшое количество алюмината натрия.

Из всех перечисленных соединений вяжущими свойствами обладают только C_2S и C_2F, которые в обычных условиях гидратируются медленно. Основные свойства шлама определяются высоким содержанием C_2S, остальные составляющие оказывают некоторое влияние на процесс гидратации шлама.

Исследованиями Кинда, Боженова и др. установлено, что добавка извести и гипса значительно повышает активность шлама. Гидравлическое вяжущее, полученное в результате совместного помола нефелинового шлама и активизаторов — извести или портланд-цемента и гипса,— было названо нефелиновым цементом.

Нефелиновый цемент характеризуется медленным нарастанием прочности, малым тепловыделением при гидратации и повышенной стойкостью в агрессивных водах. Эти свойства и определяли сферы изучения и применения нефелиновых цементов.

1. ЦЕМЕНТЫ АВТОКЛАВНОГО ТВЕРДЕНИЯ

Гидротермальная обработка ускоряет процесс твердения нефелинового цемента в несколько раз. Так, пропаривание увеличивает прочность образцов в 1,5—2 раза, а автоклавная обработка в 2,5—3 раза. Работами последнего времени установлено, что при автоклавной обработке увеличению прочности способствуют не только добавки извести или портландцемента, но особенно молотый кварцевый песок и некоторые поверхностно-активные добавки.

Таблица 1

Колич. шлама, %	Вид и количество добавок	В/Ц	Предел прочности (*кг/см²*) при сжатии образцов, запаренных при 9 *ат*			
			после запарки	через		
				28 сут.	6 мес.	1 год
80	15% извести + +5% гипса	0,40	230	260	343	420
100	0,25% ССБ	0,35	330	338	458	478
100	0,025% винсола	0,35	354	385	408	426
80	20% молотого песка . .	0,40	486	488	494	540
0	Портланд-цемент марки 400	0,40	460	464	468	510

При автоклавной обработке в среде насыщенного пара C_2S может вступать во взаимодействие как с известью, с образованием более основных гидросиликатов кальция, так и с кремнеземом, с образованием менее основных гидросиликатов кальция, которые обладают повышенной прочностью. Оптимальный валовый состав исходной смеси и надлежащий режим автоклавной обработки позволяют вести направленный процесс минералообразования и получать высокие прочностные характеристики изделий. Из табл. 1, в которой приводятся результаты долгосрочных испытаний бетонов автоклавного твердения, приготовленных на нефелиновом шламе с различными добавками, видно, что самые высокие показатели прочности после гидротермальной обработки имеют бетоны с добавкой молотого песка. Полученные результаты были проверены в заводских условиях. На Павловском заводе силикатного кирпича были изготовлены кирпичи на нефелиновом вяжущем составе: 80% шлама + +15% извести +5% гипса. Испытание их через 28 дней после изготовления дало результаты, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

Показатели	Кирпич на нефелиновом цементе	Кирпич из силикатной массы
Объемный вес, *кг/м³*	2030—2050	1880—1900
Предел прочности при сжатии, *кг/см²*	148	129
Предел прочности при изгибе, *кг/см²*	29	29

Кирпичи на нефелиновом цементе отличаются повышенной морозостойкостью — даже после 80 циклов замораживания и оттаивания они не имели видных разрушений, тогда как кирпичи из заводской силикатной массы после 25 циклов имели явные разрушения.

На Автовском домостроительном комбинате были изготовлены крупноразмерные железобетонные изделия на нефелиновом цементе состава: 75% шлама + 20% портланд-цемента + 5% гипса; на нефелиновом вяжущем составе: 80% шлама + 20% молотого кварцевого песка и на портланд-цементе марки «500».

Запарка проводилась при 11 *ати* по заводскому режиму (в час.):

Вентиляция	2
Подъем пара до 11 *ати*	3
Выдержка	1
Самоспуск до 7 *ати*	6,5
Спуск	7
Вакуумирование	2
	21,5

Изделия, приготовленные на портланд-цементе, пропаривались при максимальной температуре 98° С и выдерживались 10—12 *ч*. В табл. 3 приведены прочностные характеристики контрольных образцов.

Таблица 3

Вид изделий	Требуемая заданная марка	Предел прочности при сжатии контрольных образцов, *кг/см²*		
		запаренные		пропарен.
		нефелиновый цемент	нефелиновое вяжущее	портланд-цемент М «500»
Тринадцатипустотная панель . .	300	300 *	320	220
Лестничная площадка и карниз	200	300	380	140
Вентиляционный блок	200	180	340	150
Лестничный марш	300	200 **	—	200

* Пропарка при 98°С с выдержкой 10—12 ч.
** Состав вяжущего: 50%- нефелиновый шлам + 50% портланд-цемент. Пропарка кассетным способом.

Таким образом, было установлено, что бетоны, приготовленные на нефелиновых вяжущих, вполне обеспечивают получение расчетной марки сразу после гидротермальной обработки. Заводские опыты еще раз подтвердили, что наиболее высокие прочностные характеристики получены для бетонов и растворов на нефелиновом цементе с добавкой молотого кварцевого песка.

Таблица 4

Режим запаривания, *час*	Предел прочности при сжатии (*кг/см²*) растворов на нефелин. цементе				
	давление пара, *ат*				
	9	17	26	36	50
3+6+3	286	373	406	398	305
3+0+3	104	223	356	365	280

Необходимо отметить, что давление 9—13 *ати* не использует все потенциальные возможности нефелинового вяжущего. Максимальные прочности были получены при давлении 25—35 *ати*. Повышенное давление в автоклаве позволяет также сократить цикл запаривания (табл. 4).

Результаты лабораторных и заводских испытаний показывают, что применение нефелинового шлама и нефелиновых цементов для произ-

водства сборных бетонных и железобетонных изделий автоклавного твердения технически и экономически целесообразно. С пуском в Сибири глиноземных заводов будут созданы необходимые материальные предпосылки для широкого производства автоклавных материалов на базе нефелинового шлама.

2. НИЗКОТЕРМИЧНЫЕ ЦЕМЕНТЫ НОРМАЛЬНОГО ТВЕРДЕНИЯ

Вторым направлением в изучении свойств нефелиновых вяжущих являются исследования бетонов естественного твердения. Известно, что современные крупные сооружения, особенно гидротехнические, характеризуются большими объемами бетонной кладки, измеряемыми иногда миллионами кубических метров. При этом подавляющая часть объема приходится на бетон внутренней зоны массивных сооружений (фундаменты, мостовые устои, плотины), основные требования к которому — малое тепловыделение и необходимая водонепроницаемость. Кроме того, полное загружение бетона в крупных сооружениях часто наступает через весьма длительный срок. В связи с этим проектная марка, например, гидротехнического бетона для внутренней зоны плотин обычно устанавливается в возрасте трех и даже шести месяцев. Для бетонов массивных сооружений, как известно, необходимо применять специальные низкотермичные цементы, обеспечивающие высокую трещиностойкость бетонов. Подробное изучение свойств нефелинового шлама позволило кафедре строительных материалов ЛИСИ предложить для массивных бетонных сооружений в качестве вяжущего смешанные нефелиновые цементы.

По заданию Гидропроекта было проведено в ЛИСИ, Всесоюзном институте гидротехники (ВНИИГ) и Ленинградском политехническом институте (ЛПИ) широкое совместное изучение важнейших технических свойств таких цементов и бетонов на их основе. Исследования проводились на цементах, состав и свойства которых приведены в табл. 5.

Цементы приготовлялись путем совместного помола шлама, клинкера и двуводного гипса на полузаводской установке.

Было принято два состава бетона: с расходом вяжущего 200 и 300 *кг/м*^{3} (что соответствует производственным расходам 160 и 250 *кг/м*^{3} при наибольшей крупности гравия 120 *мм*) при водоцементном отношении 0,80 и 0,53 и осадке конуса 2—3 *см*. Водопотребность бетонных смесей, необходимая для получения одинаковой осадки конуса, несколько повышается при увеличении содержания нефелинового шлама в цементе, но для получения одинаковой подвижности бетонной смеси при вибрации водопроницаемость для всех применяемых цементов практически равна.

Высокие тиксотропные свойства нефелиновых цементов повышают связность бетонных смесей, что, несомненно, скажется положительно на увеличении однородности бетонной смеси и бетонов в цементе. Бетоны на нефелиновых цементах по сравнению с портланд-цементом характеризуются замедленным нарастанием прочности при сжатии и растяжении в начальные сроки твердения и более интенсивным нарастанием прочности в дальнейшем (табл. 6 и 7). В возрасте 180 дней бетоны на нефелиновых цементах достигают прочности бетона на портланд-цементе, а к одному году даже превышают ее. Соотношение между пределами прочности при сжатии и растяжении более выгодно у бетонов на нефелиновом цементе, что видно из табл. 7.

Следует отметить, что прочности при растяжении выравниваются уже к 90 суткам твердения. Прочностные характеристики бетонов на нефелиновых цементах вполне удовлетворяют требованиям, предъявленным

Таблица 5

Состав цемента, %			Нормальная густота теста, %	Начало схватывания	Конец схватывания	Предел прочности образцов из пластичного раствора в 28-суточн. возрасте, *кг/см²*	
нефелиновый шлам Волховского завода	клинкер Волховского завода	гипс				при изгибе	при сжатии
0	100	5	25,7	2 *ч* 2 *мин*	4 *ч* 00 *мин*	62,0	515
25	75	5	26,0	1 10	3 30	63,0	480
50	50	5	27,5	0 50	1 45	50,0	420
75	25	5	28,5	0 25	1 20	47,0	280

Таблица 6

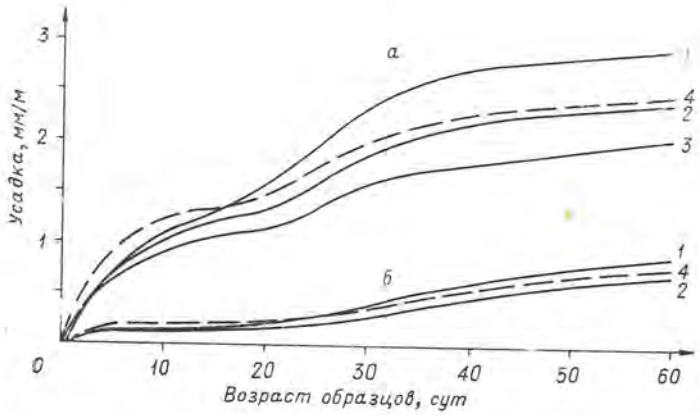
Состав вяжущего, %		Параметры состава бетона		Предел прочности при сжатии (*кг/см²*) в возрасте						
неф. шлам.	клинкер	*кг/м³*	В/Ц	3 сут.	7 сут.	28 сут.	2 мес.	3 мес.	6 мес.	12 мес.
0	100	200	0,80	72	120	174	209	226	229	235
25	75	200	0,80	55	108	170	206	231	249	255
50	50	200	0,80	37	64	136	186	213	249	270
75	25	200	0,80	19	35	84	135	163	217	230
0	100	300	0,53	160	280	362	385	377	412	444
25	75	300	0,53	138	227	305	376	392	420	443
50	50	300	0,53	89	156	281	343	371	418	453
75	25	300	0,53	35	92	198	252	281	348	446

Примечание. Таблица составлена по осредненным данным ЛИСИ, ВНИИГ, ЛПИ.

Таблица 7

Состав цемента		Параметры состава бетона		Предел прочности при растяжении (*кг/см²*) в возрасте			$R_{сж}$ — 180 сут. / $R_{раст}$ — 180 сут.
неф. шлам	клинкер	*кг/см²*	В/Ц	28 сут.	90 сут.	180 сут.	
0	100	200	0,80	22,0	26,1	27,8	7,7
25	75	200	0,80	21,0	23,0	28,5	7,6
50	50	200	0,80	16,5	25,0	32,7	6,9
75	25	200	0,80	12,5	24,8	33,5	5,7
0	100	300	0,53	44,7	46,7	47,6	8,3
25	75	300	0,53	40,0	47,0	49,2	8,0
50	50	300	0,53	35,0	45,0	47,5	8,2
75	25	300	0,53	34,4	44,8	47,9	6,1

к бетонам массивных сооружений с большими сроками строительства. Бетоны на нефелиновых цементах, как показали исследования, отличаются пониженным тепловыделением по сравнению с бетонами на портланд-цементе: при 50%-ном содержании шлама снижение теплового эффекта составляет 25—30%, при 75%-ном содержании шлама —40—50% в возрасте от 1 до 7 суток.



Кривые усадки образцов из цементного теста (*а*) и бетона Ц = 300 *кг/см²* (*б*):

1 — 75% шлама + 25% клинкера + 5% гипса; *2* — 50% шлама + 50% клинкера + 5% гипса; *3* — 25% шлама + 75% клинкера + 5% гипса; *4* — 100% клинкера + 5% гипса.
Хранение при влажности 60%.

При увеличении содержания шлама существенно повышается водонепроницаемость бетонов влажного хранения. Это увеличение становится заметным, начиная с 28-суточного возраста, особенно для бетонов с малым расходом цемента.

Таблица 8

Состав цемента		Время (мин.), необходимое для достижения удельной поверхности (*см²/г*)						
неф. шлам	клинкер	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000
0	100	50	70	90	120	150	200	260
100	0	—	—	20	40	60	130	220
50	50	—	—	40	50	70	90	130
75	25	—	—	—	40	50	70	90

Примечание. Помол производился в лабораторной шаровой мельнице на опытном заводе Гипроцемента.

Усадочные деформации бетонов на нефелиновых цементах мало отличаются от усадки бетонов на чистоклинкерном портланд-цементе, более заметны эти различия в образцах из цементного теста. На рисунке приведены кривые усадки образцов из цементного теста и бетона.

Определение усадочных деформаций показало, что цемент состава 50% шлама+5% клинкера дает такую же усадку, как чистоклинкерный цемент; увеличение или уменьшение содержания шлама приводит соответственно к большей или к меньшей усадке. При малых расходах цемента в бетоне усадка всех образцов практически неодинакова.

Технологический процесс производства нефелиновых цементов включает в себя две основные операции — сушка шлама и совместный помол шлама, клинкера и гипса. В табл. 8 представлены результаты определения сравнительной размалываемости нефелиновых цементов, шлама и клинкера.

Нефелиновый шлам значительно быстрее размалывается, чем клинкер. При помоле смешанных цементов шлам + клинкер достижение удельной поверхности от 3500 до 5000 $см^2/г$ осуществляется в 2—3 раза быстрее, чем при помоле клинкера. Таким образом, следует ожидать повышения производительности шаровых мельниц при помоле нефелиновых цементов.

Проведенные в ЛИСИ совместно с ВНИИГ и ЛПИ исследования позволили рекомендовать нефелиновые цементы для бетона внутренней и наружной подводной зоны плотины проектируемой Саяно-Шушенской ГЭС на Енисее. Производство такого цемента следует организовать на Ачинском глиноземном заводе.

———

А. В. КИСЕЛЕВ, С. Н. БЫКОВА, Б. Н. БОГОМОЛОВ
(СибНИИЦемент, г. Красноярск)

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ СИБИРИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОРТЛАНД-ЦЕМЕНТА

В производстве портланд-цемента при подготовке сырьевых материалов для обжига во вращающихся печах наибольшее значение имеет получение шламов с нужными свойствами. Последнее обеспечивается высоким качеством используемого сырья, но не каждый цементный завод располагает таким сырьем. В подобных случаях получение пластичных устойчивых сырьевых шламов с наименьшей влажностью возможно другими путями; так, все большее значение приобретает применение с этой целью различных химических реагентов.

На стадии подготовки сырьевых материалов по мокрому способу исследование и применение химических реагентов должно идти по трем направлениям: 1) разжижение и стабилизация шламов; 2) интенсификация мокрого помола; 3) улучшение гранулообразующей способности.

Проведенное нами обследование ряда химических предприятий Сибири позволило отобрать некоторые химические отходы для изучения возможностей использования их в качестве добавок к сырьевым материалам (табл. 1).

При исследовании разжижающего действия химических добавок на сырьевые шламы наибольшее внимание было уделено экстрактивным фенолам.

Известно [1], что вещества, содержащие в своем составе соединения фенольного ряда, хорошо снижают вязкость глинистых растворов. За границей для этих целей широко используются растительные таниновые препараты, особенно экстракт Квербахо [2]. Разжижающее действие таких реагентов, как сливные соки кожевенного производства, гидролизный лигнин, также объясняется присутствием веществ фенольного характера. Из полифенолов к наиболее активным относятся двухатомные (типа диоксибензола) [3], у которых фенольная группа находится в ортоположении, обладающие значительным стабилизирующим действием.

Изучение разжижающего действия химических добавок велось на сырьевых шламах Ангарского и Красноярского заводов. Добавки вводились как в шламы нормальной консистенции, так и в сгущенные. Из всех исследуемых добавок наиболее эффективными оказались экстрактивные фенолы (табл. 2 и 3).

Данные табл. 2 показывают, что 0,15—0,4% экстрактивных фенолов (из расчета сухого вещества добавки на сухое вещество шлама) разжижают шлам Красноярского завода, снижая его влажность на 4—7%. Ввод 0,4—0,65% этой добавки в шлам Ангарского завода обеспечивает

Таблица 1

Характеристика химических добавок

Отходы, использованные в качестве добавок	Физическое состояние добавок	Химическая характеристика
	Разжижители	
Бражка	Светло-коричневая жидкость	Сухое вещество до 15% В том числе: K_2O — 35%; Na_2O — 5,6%
Сульфитно-дрожжевая барда	Темная жидкость	Сухое вещество —3,7—4,2%; SO_3 — 0,028—0,054%; CaO—1,53—3%; Rb—0,2—0,3%
Экстрактивные фенолы (продукт)	Маслообразная жидкость	Одноатомные фенолы 60%; 2-атомные — 30%; 3-атомные — 3%
	Интенсификаторы помола	
Фусы	Черная пастообразная масса	Пек — 48—50% Смола — 31—32% Фенолы — 8,5—9%
Полигликоли	Темная жидкость	Полигликоли — 90% Смола — до 10%
	Отходы, содержащие в своем составе смолы и продукты осмоления	
Полиакриламид (продукт)	Гелеобразная масса	8%-ный водный раствор полиакриламида
Кубовые остатки производства ацетофенола	Темная жидкость	Перекись смолы до 70%

2—5% снижения влажности. При хранении экстрактивные фенолы не вызывают коагулирующего действия и являются хорошими стабилизаторами (табл. 3).

Стабильность, определенная по разности удельных весов нижнего и верхнего столба шламовых суспензий, значительно ниже у шламов с добавкой экстрактивных фенолов, т. е. шламы с этой добавкой меньше расслаиваются и частицы твердой фазы более равномерно распределяются по всей высоте столба.

Вместе с тем результаты исследований показывают, что пластифицирующее действие экстрактивных фенолов наиболее эффективно проявляется при довольно высоких влажностях шлама (более 30%). Для снижения влажности шлама из сырья Красноярского завода на 5% требуется 0,2% экстрактивных фенолов, в то время как для снижения влажности шлама Ангарского завода — 0,65%.

Полученные данные согласуются с мнением Нейзеса [4] о том, что хороший разжижитель оказывает оптимальное действие только в определенных пределах влажности.

Как интенсификаторы исследовались также фусы и полигликоли. Изучалось интенсифицирующее действие добавок не только на шламы, но и на их составляющие (известняк, глину, мрамор и газогенераторную золу). Соотношение между М : В выражалось как 1 : 0,5 и изменялось в зависимости от водопотребности сырья, обеспечивающей нормальную подвижность. Добавки вводились в начале помола.

Интенсифицирующее действие добавок характеризовалось тонкостью помола за определенные промежутки времени. Тонкость измельчения определялась остатками на ситах № 021, 0085, 0063, удельной поверхно-

стью, определенной ПСХ-2, и гранулометрическим составом по весовому седиментационному методу. Результаты этих исследований показывают, что экстрактивные фенолы являлись хорошим пластификатором и интенсифицируют помол сырьевых материалов (рис. 1). Наиболее эффективным интенсификатором мокрого измельчения сырьевых материалов являются фусы, эффективна также комбинированная добавка фусов и экстрактивных фенолов. Полигликоли действуют на процессы измельчения известняка и мрамора с меньшим эффектом.

Такое избирательное действие химических добавок до некоторой степени обусловливается прочностью самих материалов. По Ребиндеру адсорбционное диспергирование наиболее резко выражено у твердых тел, обладающих малой механической прочностью кристаллической решетки [5]. Этим можно объяснить тот факт, что 0,25—0,4% фусов интенсифицируют помол мрамора и глины, но не влияют на измельчение золы и известняка.

Таблица 2

Результаты разжиживающего действия экспериментальных фенолов, введенных в сгущенные шламы

Влажность сырьевого шлама при норм. подвижн., %	Шлам Красноярского завода		Шлам Ангарского завода	
	добавка экстр. фенолов, % по весу	снижен. влажн., % по весу	добавка экстр. фенолов, % по весу	снижен. влажн., % по весу
35	0	0	—	—
31	0,15	4	—	—
30	0,20	5	—	0
29	0,30	6	0,40	1
28	0,40	7	0,50	2
27	0,50	8	0,60	3
26	0,60	9	0,60	4
25	0,80	10	0,65	5
24	1	11	1	6

Процесс гранулообразования изучался на полигликолях, кубовых остатках производства ацетофенона и полиакриламиде. Добавки вводились с водой при грануляции материала в тарельчатом грануляторе.

Время гранулирования составляло 10 *мин*. Полученные гранулы испытывались при сжатии, истирании, а также на термостойкость при температурах 100, 500 и 900° С (рис. 2).

Таблица 3

Результаты изменения свойств сырьевых шламов с добавками экстрактивных фенолов при хранении

Время хранения в сутках	Влажность шламов, %											
	Красноярского завода								Ангарского завода			
	35		30		29		26		30		26	
	Добавка фенолов, % по весу											
	0,00		0,20		0,35		0,60		0,00		0,60	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
1	864	0,042	870	0,068	865	0,012	865	0,014	860	0,014	860	0,023
2	864	0,046	870	0,072	865	0,032	865	0,036	860	0,050	860	0,032
3	864	0,094	870	0,088	865	0,042	865	0,042	860	0,051	860	0,050

Примечание. 1 — вязкость в сантипуазах; 2 — стабильность.

Известно, что введение химических добавок при грануляции сказывается положительно на одном из свойств гранул: либо на прочности при сжатии, либо на стойкости гранул к истиранию [6].

Полученные данные лишь частично согласуются с этим положением. Такие добавки, как полиакриламид и кубовые остатки производства аце-

тофенона, значительно повышают прочность сырьевых гранул как при сжатии, так и при истирании. Воздействие высоких температур (500—900° С) сказывается отрицательно на прочности гранул с добавками, что, очевидно, объясняется выгоранием добавок начиная с 400° С. Однако эффективное влияние этих добавок на прочность и стойкость гранул в

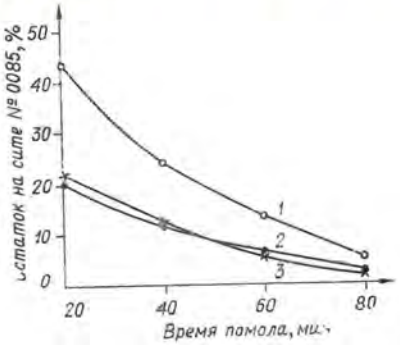


Рис. 1. Размалываемость мрамора Ангарского завода в присутствии фусов:

1 — мрамор без добавок; *2* — с добавкой 0,3% фусов; *3* — с добавкой 0,3% фусов и фенолов (1 : 1).

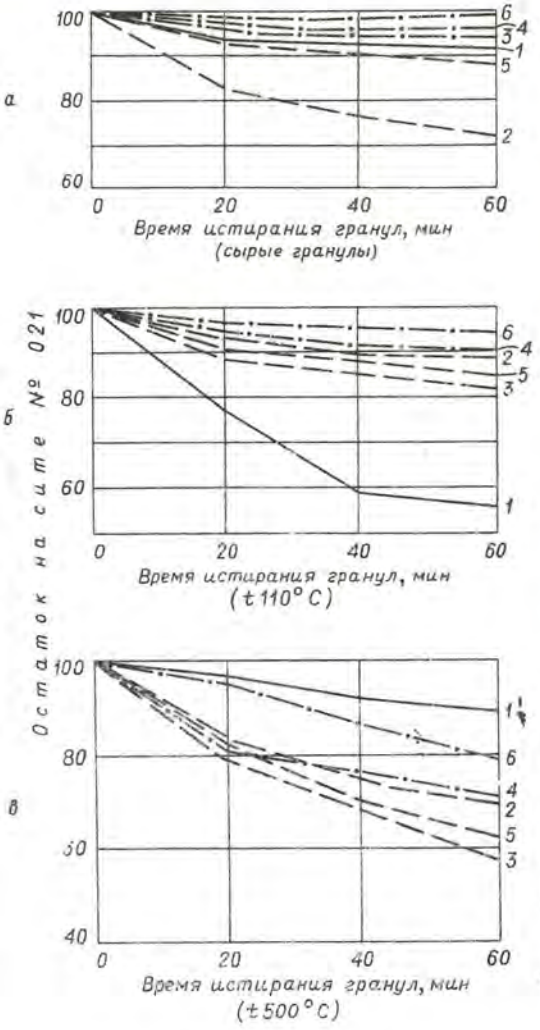


Рис. 2. Зависимость прочности гранул при истирании от их состояния и вида добавки (*а* — сырье гранулы, *б* — при *t* 110° С, *в* — при *t* 500° С):

1 — гранулы из чистой смеси; *2—5* — с добавками по 0,5% масляной кислоты, полигликолей, отхода производства ацетона, отхода производства фурфурола и полиакриламида соответственно.

пределах сравнительно низких температур позволяет надеяться, что использование смолосодержащих веществ, способных не выгорать, а полимеризоваться при более высоких температурах (до 900—1000° С), приведет к ожидаемым результатам.

Данная работа представляет только отдельный этап широкого исследования возможности использования отходов химических предприятий Сибири в производстве цемента.

ВЫВОДЫ

1. Химическая промышленность Сибири представляет широкие возможности для изыскания местных доступных интенсификаторов процесса

подготовки сырьевых материалов, а также других реагентов, полезных в производстве цемента.

2. Изученные в данной работе отходы химических предприятий могут успешно применяться в качестве добавок к сырьевым материалам, обеспечивающих получение шламов с нужными свойствами:

а) экстрактивные фенолы оказывают эффективное разжижающее действие на сырьевые шламы;

б) фусы являются интенсификаторами мокрого измельчения мрамора и глины;

в) смолосодержащие вещества способствуют повышению прочности сырьевых гранул.

В ряде случаев исследованные добавки обладают избирательным действием.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер, Д. А. Шрейдер, К. Ф. Жигач. Понизители твердости в бурении. М., Изд-во АН СССР, 1944.
2. White Teodore. Bericht der Deutschen Keramischen geselschaft, Data 29.9, 302, 1952.
3. Э. Г. Костнер. Глинистые растворы в бурении. Тр. ВНИИБТ, вып. VIII, 1963.
4. H. Neises. Neure Anschaungen über Zementrohschlamverflüssigung «Zement-Kalk-Gips», 1962, № 12, 522—528.
5. П. А. Ребиндер, Д. А. Шрейдер, К. Ф. Жигач. Применение понизителей твердости для повышения скорости бурения.— Нефт. промышл. СССР, 1940, № 5.
6. Л. А. Бернштейн, М. Б. Френкель. Грануляция цементных сырьевых смесей при сухом и мокром способах подготовки. М., Госстройиздат, 1959.

В. М. ДЫМСКИЙ

(Дальневосточный политехнический институт, г. Владивосток)

ПРИМЕНЕНИЕ ГИПССОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ И НЕКОТОРЫХ ГОРНЫХ ПОРОД В ЦЕМЕНТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

На Дальнем Востоке не имеется месторождений гипса. Для нужд цементной промышленности его завозят из отдаленных районов. Поэтому изыскание местных источников покрытия потребностей цементной промышленности в гипсе имеет важное значение для развития производительных сил этого района.

За последние годы на Дальнем Востоке возник ряд химических предприятий, отходы которых, равно как и некоторые горные породы, представляют интерес в смысле возможности использования их в производстве цемента.

К таким материалам относятся: отход, получаемый при действии серной кислоты на минеральное сырье; отход гидролизной переработки древесины; гипсокремнеземистые и алунитизированные горные породы. Все они содержат двуводный гипс в микрокристаллической форме. Алунитизированные породы Приморского и Хабаровского краев являются продуктом естественной гидротермальной переработки первичных магматических пород сернокислыми водными растворами и состоят в основном из кварца и алунита (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав гипссодержащего сырья (в %)

Наименование сырья	SiO_2	$Al_2O_3+TiO_2$	Fe_2O_3	MgO	CaO	SO_3	П.п.п.
Отходы производства:							
химического	25,01	1,17	2,38	Сл.	25,18	30,59	13,2
гидролизного	2,75	0,28	2,64	0,33	30,12	33,25	30,5
Породы:							
гипсокремнеземистая	34,6	13,8	2,4	0,6	14,25	22,4	8,8
алунитизированная							
приморская	40,44	21,25	0,75	Сл.	0,54	17,49	7,6
алунитизированная хабаровская	52,52	20,56	0,24	Сл.	Сл.	14,74	6,2

Все материалы, за исключением отхода гидролизного производства, обладают активностью поглощения извести — отходы химического производства и алунитизированные породы 35—80 *мг/г*, гипсокремнеземистые породы более 100 *мг/г*.

Сухой гидролизный отход обычно содержит 70—80% минеральных и 20—30% органических веществ. Минеральная часть представлена дву-

водным гипсом, органическая — лигнином и сульфолигнатами, которые являются гидрофилизирующим поверхностно-активным веществом. На основании этих данных сделано предположение о возможности использования местных материалов в качестве добавок, способных регулировать сроки схватывания и другие свойства цементов.

Отраслевой научно-исследовательской лабораторией строительных материалов ДВПИ им. Куйбышева в 1962—1965 гг. проведено изучение влияния указанных материалов на физико-механические свойства различных видов цементов.

Для приготовления лабораторных и заводских цементов использован клинкер двух дальневосточных заводов. Известно, что определяющим методом в процессах схватывания цементов является содержание трехкальциевого алюмината, количество которого в исследованных образцах составляло от 8—10 до 13—16%.

Для получения совокупных результатов действия добавок местных материалов параллельно изучались цементы, изготовленные в аналогичных условиях из тех же клинкеров с добавкой природного гипсового камня с содержанием 74% двуводного гипса.

В качестве активной гидравлической добавки в портланд-цементы и пуццолановые портланд-цементы применялся вулканический туф месторождений Приморского края с активностью поглощения извести 63 и 72 *мг/г*.

ЦЕМЕНТЫ С ОТХОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Отходы химического производства и гипсовый камень вводились в цементы в количестве от 1 до 3,5% с интервалом через 0,5% (в пересчете на серный ангидрид). Требуемые ГОСТами сроки схватывания были достигнуты при вводе отхода и гипса (в пересчете на SO_3): у пуццолановых цементов — в количестве 1,5%, у портланд-цементов — 2% и у цементов, не содержащих активную гидравлическую добавку,— 3%.

Наилучшие физико-механические свойства всех видов цементов были получены при содержании в них отхода или гипса в количествах, эквивалентных 3% SO_3.

Замена гипсового камня отходом химического производства не только обеспечивает требуемые сроки схватывания, но и несколько улучшает прочностные характеристики цементов.

Испытание образцов-балочек из теста пластичной консистенции на попеременное замораживание и оттаивание в пресной воде также показало (табл. 2), что при этом потери прочности цементов с гипсовым камнем и отходом вполне сопоставимы, а в отдельных случаях (цементы

Таблица 2

Морозоустойчивость образцов

Состав цемента, % по весу				Временное сопротивление, *кг/см²*				
				после циклов замораживания и оттаивания		при водном твердении		
клинкер	гипсов. камень	отходы сернокислого производства	туф	сжатие	изгиб	сжатие	изгиб	кол-во циклов
92,2	7,8	—	—	478	55	531	76	120
91	—	9	—	542	65	547	76	120
78,2	7,8	—	14	307	27	466	58	75
77	—	9	14	332	40	489	59	75
62,2	7,8	—	30	236	20	352	46	50
61	—	9	30	293	30	402	48	50

без добавок туфа) добавка отхода обеспечивает более высокую морозостойкость цемента.

С целью изучения коррозионной стойкости высокоалюминатных цементов были проведены испытания по разработанному в НИИЦементе методу попеременного насыщения и высушивания, а также замораживания и оттаивания образцов в агрессивном растворе с содержанием сульфатов и хлоратов в количестве 100 *г/л*, что соответствует трехкратной концентрации океанской воды.

Высокое содержание в клинкере трехкальциевого алюмината делает исследуемые цементы несульфатостойкими; вместе с тем цементы с добавкой отходов показали меньшее снижение прочности, чем цементы с гипсовым камнем.

ЦЕМЕНТЫ С ОТХОДОМ ГИДРОЛИЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В связи с наличием в гидролизном отходе сульфолигнатов, являющихся поверхностно-активными веществами, добавка этого отхода позволяет не только регулировать сроки схватывания цемента, но и интенсифицировать помол клинкера. Изучение процесса помола показало, что добавка гидролизного отхода более чем в два раза снижает содержание в цементе крупных фракций, соответственно уменьшая общий остаток на ситах. Вместе с тем наличие поверхностно-активной пленки сульфолигнатов на частицах цемента потребовало более длительного и интенсивного перемешивания цементного раствора при изготовлении образцов.

Использование гидролизного отхода взамен гипсового камня позволяет получить гидрофобные цементы с удовлетворительными сроками схватывания и прочностными характеристиками (табл. 3).

Таблица 3

Физико-механические свойства цементов

Состав цементов		Содержание SO_3, %	Сроки схватывания		Предел прочности образцов пластичной консистенции по ГОСТу 310—60, *кг/см²*			
					при сжатии		при изгибе	
компоненты	% по весу		начало	конец	через			
					28 сут.	320 сут.	28 сут.	320 сут.
С гидролизным отходом								
Клинкер 2	91,3							
Гипсовый камень	8,7	3,0	1 *ч* 30 *мин*	3 *ч* 04 *мин*	332	—	49,8	—
Клинкер 2	91,0							
Гидролизный отход	9,0	3,0	0 55	3 40	354	523	48,9	64,7
Клинкер 2	80,3							
Туф	14,0							
Гипсовый камень	5,7	2,0	1 00	3 55	272	—	47,0	—
Клинкер 2	80,0							
Туф	14,0							
Гидролизный отход	6,0	2,0	1 05	4 20	323	610	48,0	80,5
С алунитизированными породами								
Клинкер 2	95,6							
Гипсовый камень	4,4		0 21	0 27	171	—	33,0	—
Клинкер 2	91,4							
Порода приморская	8,6		2 15	7 45	283	422	47,0	53,3
Клинкер 2	90,0							
Порода хабаровская	10,0		1 55	6 40	312	436	45,0	52,1

Примечание. Удельная поверхность цементов составляет 2800 *см²/г*.

Добавка гидролизного отхода повышает также морозостойкость цементов. Если у портланд-цемента с добавкой гипсового камня отношение прочности образцов-балочек после 100 циклов замораживания и оттаивания в пресной воде к прочности образцов нормального твердения составило при сжатии 81 и при изгибе 49%, то у аналогичных образцов цемента с добавкой гидролизного отхода эти соотношения соответственно были равны 94 и 89%.

ЦЕМЕНТЫ С ДОБАВКОЙ АЛУНИТИЗИРОВАННЫХ ПОРОД

Содержание серного ангидрида в алунитизированных породах в 2—2,3 раза меньше, чем у гипсового камня, следовательно, повышенная добавка их к клинкеру оказывает разбавляющее действие. Вместе с тем они содержат большое количество активного кремнезема. Эти обстоятельства предопределяют возможность достижения требуемых сроков схватывания и прочностных характеристик цементов с добавкой этих пород при меньшем содержании SO_3 в цементах, а именно при 1,5% (см. табл. 3).

Такие цементы обладают также хорошей морозостойкостью. В то время как цементы с добавкой 3,5% гипсового камня полностью разрушились после 100 циклов попеременного замораживания и оттаивания, аналогичные цементы с алунитизированными породами после 100 циклов имели прочность при сжатии у образцов-балочек 393 *кг/см²* и при изгибе — 48 *кг/см²* при отношении к прочности нормально твердевших образцов соответственно 92 и 80%.

ЦЕМЕНТЫ С ДОБАВКОЙ ГИПСОКРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ПОРОД

Гипсокремнеземистые породы содержат пониженное количество двуводного гипса — 48—50% и в то же время обладают высокой активностью (более 100 *мг/г* CaO). В связи с этим породы можно рассматривать как особо активные пуццоланизирующие добавки, которые к тому же обладают способностью регулировать сроки схватывания цементов (табл. 4).

Таблица 4

Физико-механические свойства цементов с гипсокремнеземистыми породами

Состав цемента, % по весу	Содержание SO_3, %	Сроки схватывания		Предел прочности при сжатии пропаренных образцов, *кг/см²*
		начало	конец	
Клинкер . . . . . 97 Гипсовый камень 3	1,5	—	—	225,0
Клинкер . . . . . 90 Гипсокремнеземистая порода 10	2,0	1 *ч* 20 *мин*	2 *ч* 35 *мин*	226,0
Клинкер . . . . . 85 Гипсокремнеземистая порода 15	3,0	0 48	12 00	275,5

Полученные предварительные данные показывают, что гипсокремнеземистые породы являются ценным местным материалом, добавка которого при помоле клинкера хорошо регулирует сроки схватывания цементов, являясь в то же время активной пуццоланизирующей добавкой.

На основании проведенных нами исследований один из дальневосточных цементных заводов в 1965 г. выпустил опытную партию портланд-цемента с использованием отхода химического производства, причем технологическая схема производства этого цемента не отличалась от существующей. Было установлено, что добавка отхода несколько повышает производительность мельницы.

Произведенные испытания показали, что добавка отхода хорошо регулирует сроки схватывания и несколько повышает активность цемента. Предел прочности образцов жесткой консистенции цемента с отходом в 28-суточном возрасте составил: при сжатии — 634 *кг/см*^{2}, при разрыве — 37 *кг/см*^{2}. У заводского портланд-цемента с гипсовым камнем, изготовленного из того же клинкера, эти показатели соответственно были равны 588 *кг/см*^{2} и 35 *кг/см*^{2}.

Дальнейшие испытания заводского портланд-цемента с добавкой отхода подтвердили, что как по прочности образцов длительного твердения, так и по морозостойкости и другим показателям он не уступает обычному портланд-цементу такой же активности.

Использование местных гипссодержащих материалов в цементной промышленности Дальнего Востока по предварительным подсчетам сократит расходы на перевозку гипсового камня на 80—85%.

ВЫВОДЫ

1. Использование отходов химического и гидролизного производств, алунитизированных и гипсокремнеземистых пород в качестве добавок при помоле цемента вместо гипсового камня позволяет регулировать сроки схватывания цементов, обеспечивая требуемые нормативы ГОСТов.

2. Добавки изученных гипссодержащих материалов и горных пород улучшают прочностные характеристики, морозостойкость и коррозионную стойкость цементов.

3. Использование местных гипссодержащих материалов в цементной промышленности Дальнего Востока увеличивает сырьевые ресурсы и дает значительную экономию средств от замены привозного гипсового камня.

Б. С. БАТАЛИН

(Трест «Оргтехстрой», г. Пермь)

МЕСТНОЕ ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОФИЛЬТРОВ НОВО-ПАШИЙСКОГО ЦЕМЕНТНОГО ЗАВОДА *

В настоящее время считается, что пыль с электрофильтров цементных заводов может быть использована в сельском хозяйстве, в дорожном строительстве при приготовлении асфальта, в качестве одного из компонентов при производстве силикатного кирпича, для дальнейшей обработки в печах с целью получения клинкера и, наконец, как основа при изготовлении местных вяжущих.

Уловленная пыль представляет собой весьма тонкий порошок с удельной поверхностью, измеренной на пробе ПСХ-2, близкой к 3500 *см²/г*. Рассев навески на ситах № 09 и 008 показал, что на первом осталось 0,67%, а через второе прошло около 90% всей пробы.

Удельный вес сухой пыли 2,76 *г/см²*, что соответствует данным [2] о величине удельного веса пыли, выносимой из печей средних размеров. Сравнивая результаты химических анализов пыли, исходного шлама и готового клинкера (табл. 1), можно заметить, что основная разница между

Таблица 1

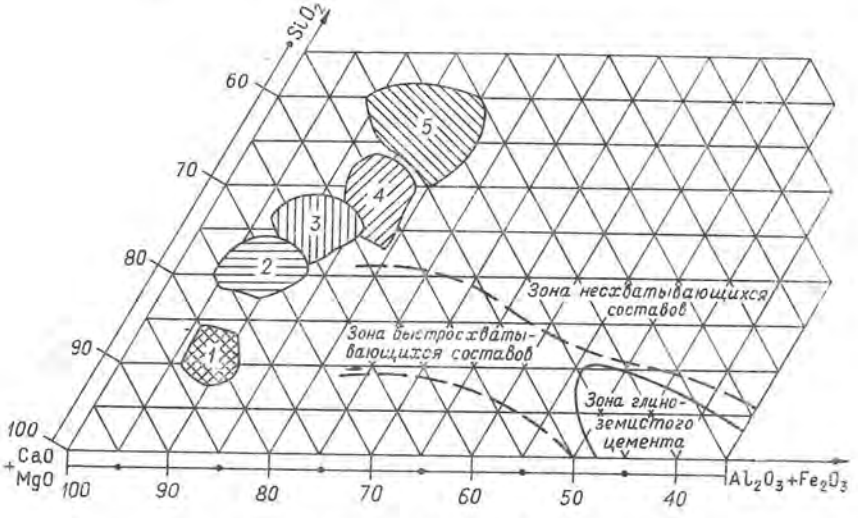
Наименование проб	П. п. п.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O	$CaO_{своб}$
	Содержание, %								
Пыль электрофильтров от	19,0	16,9	4,3	4,0	36,0	1,8	3,0	1,5	5,5
до	27,0	21,0	6,5	5,0	45,0	2,5	5,5	6,5	8,5
Сырьев. шлам	34,9	14,1	3,6	2,9	42,3	1,37	0,44	Не опр.	
Готов. клинкер	0,29	22,1	5,5	4,7	65,0	1,80	1,17	0,46	Не опр.

ними заключается в неодинаковом содержании свободной окиси кальция, щелочей, серы и в различных потерях при прокаливании. Положение пыли в системе SiO_2 — RO — R_2O_3 показано на рисунке.

Повышенное значение потерь при прокаливании свидетельствует о том, что пыль содержит значительное количество продуктов холодных участков печи, присутствие свободной окиси кальция и щелочей заставляет думать, что образование пыли происходит и на более горячих участках печи.

* Работа выполнена в тресте «Оргтехстрой» Главзападуралстроя под руководством Н. А. Попова.

Минералогические исследования показали, что пыль содержит до 40% разложившегося углекислого кальция, более 20% двухкальциевого силиката ($2CaO \cdot SiO_2$), 10% и более четырехкальциевого алюмоферрита ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$), несколько менее 40% алюминатов кальция и некоторое количество свободного кремнезема. Встречаются также и зерна трехкальциевого силиката ($3CaO \cdot SiO_2$). Наличие 6—8% свободной окиси кальция подтверждено химическими анализами.



Пыль в системе $SiO_2 — RO — R_2O_3$:

1 — зона гидравлической извести; *2* — зона портланд-цемента; *3* — зона пыли Ново-Пашийского цементного завода; *4* — зона шлакопортланд-цемента; *5* — зона основного доменного шлака.

Рассмотренный состав пыли электрофильтров показывает, что наиболее целесообразным направлением ее утилизации является изготовление вяжущих. Действительно, использование пыли в качестве удобрения в сельском хозяйстве будет малоэффективным из-за низкого содержания в ней калийных соединений. Неэкономичным, очевидно, будет и возврат пыли в печь вместе со шламом, поскольку это потребует возведения ряда дополнительных сооружений. Попытки вернуть пыль в печь прямым подмешиванием в шлам положительных результатов не дали: качество готового клинкера ухудшилось, наблюдались случаи нарушения режима работы печи и образования шламовых колец.

Свойства пыли оценивались по результатам физико-механических испытаний, а также физико-химических и минералогических исследований. Выбор активизирующих добавок производился с учетом свойств и состава исходной пыли.

В качестве активных добавок рассмотрены портланд-цементный клинкер, гипс и кислый доменный гранулированный шлак, которые в дальнейшем в тонкоизмельченном состоянии тщательно перемешивались в различных соотношениях с исходной пылью. Физико-механические испытания проводились в разные сроки на образцах жесткой и пластичной консистенции.

Размолотый клинкер Ново-Пашийского цементного завода тщательно перемешивался с необходимым количеством пыли. Составлены и испытаны следующие смеси (в %): пыль — 95, клинкер — 5; пыль — 90, клинкер — 10; пыль — 85, клинкер — 15.

В образце, состоящем из 85% пыли и 15% клинкера, количество новообразований возросло по сравнению с образцом из чистой пыли почти в два раза. Следует отметить, что в образцах из смеси пыли и клинкера нарастание прочности в зависимости от соотношения компонентов особенно интенсивно протекает в первые сроки твердения, выравниваясь в более поздний период.

Кинетика процесса гидратации в составе «пыль — клинкер — вода» изучалась по методу определения потерь при прокаливании. Анализ зависимости изменения потери при прокаливании в процентах от состава вяжущего и длительности его взаимодействия с водой показал: а) количество новообразований возрастает с увеличением содержания в рассматриваемой системе цементного клинкера; б) связывание воды особенно интенсивно протекает в первые 14 суток твердения. В дальнейшем вплоть до шести месяцев скорость связывания воды замедляется. Сказанное полностью согласуется с данными физико-механических испытаний.

Состав использованных смесей пыли электрофильтров с гипсом приведен в табл. 2. Введение даже небольшого количества гипса существенно меняет прочность испытуемого образца. Добавка гипса в количестве 2 и

Таблица 2

№ состава	Состав смеси, %		Образец пластичной консистенции									
			прочность при изгибе, *кг/см²*					прочность при сжатии, *кг/см²*				
	пыль	гипс	7 сут.	28 сут.	3 мес.	6 мес.	12 мес.	7 сут.	28 сут.	3 мес.	6 мес.	12 мес.
3	98	2	3,5	13,6	14,6	15,7	22,8	19	42	66	69	81
3а	95	5	3,4	9,3	15,6	19,8	21,2	24	36	51	66	78
3б	93	7	2,2	3,6	—	—	—	11	21	—	—	—

3% позволяет уже в первые сроки твердения повысить прочность более чем в три раза по сравнению с образцами из чистой пыли. Установлено, что повышенное содержание гипса отрицательно сказывается на конечной прочности.

Оптимальными признаны составы 3 и 3а, которые, несмотря на различное содержание гипса, характеризуются более или менее одинаковыми показателями прочности образцов к шестимесячному сроку хранения. Иначе ведут себя образцы, изготовленные на основе состава 3б.

При введении в смесь 7% гипса в образцах жесткой консистенции после 28 суток твердения в воде наметилось значительное повышение прочности. К трехмесячному сроку на образцах появилось большое количество мелких трещин, и прочность их резко упала. При дальнейшем хранении трещины раскрывались все больше, и после четырех месяцев водного хранения образцы разрушались. Еще хуже вели себя образцы, изготовленные из той же смеси, но имеющие пластичную консистенцию. Здесь полное разрушение наступало уже после 35—40 суток водного хранения.

В качестве активизирующей добавки проверены также доменные гранулированные шлаки Кушвинского и Серовского металлургических заводов, которые применяются при изготовлении портланд-цемента на Ново-Пашийском заводе. Предполагалось, что введение доменного гранулированного шлака улучшит качество вяжущего из смесей пыли с полуводным гипсом. Соотношение в смеси пыль — гипс — доменный шлак приводится в табл. 3.

Результаты физико-механических испытаний приводятся в табл. 4. Испытания проводились на образцах жесткой и пластичной консис-

Таблица 3

№ состава	Состав смеси, %		
	пыль	гипс	домен. шлак
8	93	2	5
8а	83	2	15
8б	68	2	30
8в	48	2	50
9	90	5	5
9а	80	5	15
9б	65	5	30
9в	45	5	50
18	47,5	5	47,5

тенции. Кроме комбинированного вызревания образцов (семь суток влажного хранения с последующим перенесением в воду и выдерживанием там до момента испытания), часть из них подвергнута пропариванию и автоклавной обработке.

Особенно высокие результаты получены при испытании образцов состава 18. Уже через семь суток твердения прочность при сжатии для образцов из жестких смесей превысила 30 *кг/см*^{2}, а к 28 суткам достигла почти 500 *кг/см*^{2}, повышаясь в более поздние сроки.

С целью изучения процессов гидратации и характера новообразований, для состава 18 проведены петрографические исследования. Смесь, состоящая из 47,5% шлака, 47,5% пыли и 5% гипса, затворялась 25% воды. Из полученной массы формовались образцы $2 \times 2 \times 2$ *см*, из них были приготовлены шлифы, которые изучались под микроскопом.

Проведенные исследования позволили не только оценить возможность изготовления местного бесклинкерного цемента на основе пыли вращающихся печей Ново-Пашийского цементного завода, но и дали возможность

Таблица 4

№ состава	Образцы жесткой консистенции											
	Прочность при сжатии, *кг/см*^{2}						Прочность при растяжении, *кг/см*^{2}					
	7 сут.	28 сут.	3 мес.	6 мес.	12 мес.	18 мес.	7 сут.	28 сут.	3 мес.	6 мес.	12 мес.	18 мес.
8	114	184	193	191	211	216	11,4	13,7	13,9	13,9	15,1	16,3
8а	120	201	214	216	233	248	13,1	13,8	14,6	15,4	17,8	18,5
8б	142	225	246	242	258	253	14,6	15,1	16,9	17,7	18,3	18,5
8в	206	301	321	324	334	346	16,3	18,3	18,8	21,6	26,9	27,9
9	122	213	252	247	263	271	13,6	24,6	25,8	29,7	31,1	33,3
9а	171	252	266	278	296	314	14,2	25,3	25,8	26,3	26,1	29,8
9б	220	390	436	487	498	492	17,9	24,1	34,5	36,1	36,9	35,8
9в	290	438	452	416	488	511	16,4	26,6	32,9	34,7	35,8	36,4
18	327	495	510	535	560	556	18,4	26,7	35,1	37,3	36,8	38,8

выбрать наиболее оптимальные составы вяжущего для опробования его летом 1961 г. в производственных условиях. Повторный выпуск вяжущего был осуществлен на Ново-Пашийском цементном заводе в 1962 г. Заводское изготовление местного вяжущего, а также использование его в производственных условиях для бетона и растворов подтвердили результаты лабораторных экспериментов. Активность промышленной партии местного цемента составила 375—400 *кг/см*^{2}, а расход материалов, при заводском изготовлении растворов и бетонов, лишь немногим отличался от лабораторного. По данным Ново-Пашийского цементного завода себестоимость 1 *т* местного вяжущего из пыли электрофильтров не превысит 4 руб. 10 коп.

ВЫВОДЫ

1. Пыль электрофильтров первой очереди Ново-Пашийского цементного завода имеет значительное количество компонентов, определяющих ее способность к твердению при затворении водой.

2. Минералогический анализ и физико-механические показатели пыли показывают, что наиболее целесообразным направлением ее утилизации является изготовление местных вяжущих.

3. Невысокие физико-механические показатели образцов, изготовленных из чистой пыли, а также значительные колебания ее состава не позволяют рекомендовать пыль в качестве самостоятельного вяжущего. В качестве активизирующих добавок могут применяться гипс и доменный гранулированный шлак и в отдельных случаях молотый клинкер.

4. Наиболее высокие физико-механические показатели имеют композиции, в состав которых, кроме пыли, входят гипс и гранулированный шлак.

5. Производственные опыты позволили установить техническую возможность и экономическую целесообразность изготовления местного вяжущего на основе уловленной пыли. Себестоимость 1 *т* вяжущего не превысит 4 руб. 10 коп.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Г. Коленова. Изучение состава и свойств пыли, уловленной электрофильтрами вращающихся печей, и пути ее использования. Автореф. дисс. М., 1962.
2. З. В. Дубровина, С. П. Николаева и др. Вопросы гигиены атмосферы воздуха. Л., 1952.

АВТОКЛАВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Г. И. КНИГИНА

(Новосибирский инженерно-строительный институт им. В. В. Куйбышева)

СИЛИКАТНО-АЛЮМИНАТНО-СУЛЬФАТНЫЕ СИСТЕМЫ С ИЗВЕСТЬЮ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ

В настоящее время наука о твердении вяжущих располагает новыми сведениями и данными, в соответствии с которыми промышленность получает дополнительные сырьевые ресурсы для производства вяжущих материалов и изделий на их основе. Кроме клинкерных цементов созданы разнообразные композиции искусственного камня на основе бесклинкерных вяжущих из отходов различных производств — шлаков, горелых пород, глиежей, шламов, зол, а также сочетания их с активными обжиговыми легкими заполнителями — аглопоритами, керамзитом, перлитом, витрофиром и термовермикулитом. Содержание главных составных частей в них (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO) изменяется в широких пределах в зависимости от природы исходного сырья, причем многие минералы и породы активизированы или природной термической обработкой, или в процессе производства, отходами которого они являются.

После измельчения при добавках различных активизаторов — извести, гипса, солей, щелочей, стекловидных компонентов и т. д.— они способны образовывать прочный искусственный камень, стойкий при воздушно-влажных теплосменах и низких температурах. Наиболее характерными и перспективными представителями этой группы после шлаков являются материалы глинитного характера — горелые породы, глиежи, вапы, некоторые золы, аглопорит, керамзит, топливные шлаки. Все они содержат активный глинозем, частично в виде радикалов дегидратированных глинистых минералов, частично в виде γ-глинозема, активный кремнезем как продукт диспергации кварцевых составляющих при пиропроцессах и активные железистые соединения. По фазовому составу они подразделяются на две группы: 1 — материалы, почти не содержащие стекловидных компонентов — горелые породы и глиежи умеренного обжига, глиниты, вапы, топливные шлаки; 2 — материалы, содержащие

Таблица 1

Наименование глинистого минерала	Активность по ГОСТу 6269—63		Потеря в весе при обжиге, %
	в *мг/г* поглощенной CaO за 30 суток	в *см³* объема осадка (новообразований)	
Каолинит	150	30	13,94
Монтмориллонит . .	110	26	10,26
Монотермит	96	25	8,82
Нонтронит	48	9	9,46
Гидрослюда (иллит)	11	40	6,12

Примечание. Глины обжигались до полной потери межплоскостной и конституционной воды при температуре около 800° С.

различное количество природных или искусственно полученных стекловидных компонентов — гранулированные доменные и топливные шлаки, дисперсные каменноугольные золы, аглопориты, керамзит, перлит, витрофир. Наибольшей активностью по отношению к извести и другим добавкам отличаются оптимально подобранные или природные смеси тех и других веществ. Введение некоторых количеств стекловидных составляющих в материалы 1 группы представляет весьма перспективную фазовую активизацию бесклинкерных вяжущих веществ. Минералогический состав веществ глинитного типа связан с генезисом их из водных алюмосиликатов, складывающих основные минералогические типы глин, обычно видоизмененных природной литификацией и другими метаморфическими явлениями. Нами установлено, что активнее те глиниты, которые получаются из менее гидрофильных минералов, например из каолинита за счет различия процесса дегидратации при обжиге (табл. 1).

Активность глинитов зависит от строения кристаллической решетки глин и количества поверхностной энергии. Чем больше в системе центров ионного притяжения за счет удаления молекул воды и гидроксильных групп, тем более способен глинит компенсировать эти центры, в том числе гидратацией и хемосорбционным поглощением окиси кальция из раствора.

В табл. 1 количество поглощенной CaO убывает от каолинита к гидрослюде в соответствии со снижением потери в весе. Степень гидратации и процесс гелеобразования при этом не зависят от потери веса. К сожалению, пока невозможно определить химическую или гидравлическую активность силикатно-алюминатных материалов достаточно простыми и объективными методами и тем самым расположить их в определенный ряд активности подобно тому, как это делается для кремнеземистых веществ при помощи поглощения окиси кальция за 30 суток.

Методика и требования ГОСТа 6269—63 для глинитных материалов не отвечают уровню современных знаний и требований. Очень часто глиниты при низком поглощении извести дают с ней прочный камень уже в условиях пропарки, тогда как высокоактивные кремнеземистые материалы даже при автоклавировании уступают им в прочности (табл. 2).

Таблица 2

Наименование материалов	Активность материалов		
	по ГОСТу 6269—63 в *мг/г* поглощ. CaO	по прочности кубов с ребром 7 *см*, с 10% CaO и 3% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в *кг/см²*	
		автоклавир. 8 *ч* при 8 *ати*	пропарены 3 + 8 + 3 *ч*
Диатомит инзенский	380	240	82
Силикагель (осажденный)	336	189	64
Метакаолинит (каолин, обожженный при 600°С)	150	287	214
Керамзит из суглинков	53	181	128
Аглопорит глинозольный	42	121	113
Глиеж (каолинитовые сланцы)	174	328	316
Глиеж (кремнеземистый алевролит)	72	286	249
Зола пылевидная	60	140	75
Перлит месторождения Медвежье (Приморский край)	112	231	210
Перлит мухор-талинский (Якутская ССР)	156	274	206

Таблица 3

Адсорбенты	Адсорбционная активность	Пределы изменения	
		оптической плотности раствора МГ (ΔD)	емкости поглощен. *E мг-экв.*
Угли бурые, цемянки обжига при 800—1000°С	Низкая	0—0,025	0—6
Горелые породы и цемянки обжига при 300—500°С, графит .	Средняя	0,025—0,07	6—14
Цемянки обжига при 500—600°С	Высокая	0,070—0,15	14—30
Угли антрацитовые, кокс	Очень высокая	0,150—0,25	30—50

Таблица 4

Группа активности горелых пород	Величина глинитножелезистого модуля	Вещественный состав породы
Малоактивные	Менее 0,20	Песчаники, карбонатные сланцы
Умеренноактивные . . .	0,20—0,30	Мелкозернистые песчаники, алевролиты
Активные	0,30—0,45	Алевролиты и аргиллиты
Высокоактивные	Более 0,45	Аргиллиты и парцелланиты

Таблица 5

Наименование	Активность по поглощен.	
	окиси кальция, *мг/г*	двуводного сульфата кальция, *мг/100 г*
Глиежи кремнеземистые (алевролиты) Кемеровского месторождения		
проба 1	44	192
проба 2	29	363
проба 3	70	410
проба 4	48	328
проба 5	52	389
Перлит Приморского месторождения Медвежье	112	215
Перлит мухор-талинский	156	283
Шлак доменный кислый гранулированный	76	285

Попытки определить активность алюминатных материалов различными способами пока не дали возможности выбрать один и наиболее надежный. Наибольшее количество исследований активности производилось для глинитных добавок типа глиежей. Своеобразная природа и текстура глиежей, пронизанных множеством трещин, появившихся у аргиллитов и алевролитов при самообжиге в условиях природной литификации и горного давления, и также отсутствие стекловидной фазы придают им свойства высоких адсорбции и абсорбции. Нами предложено характеризовать глиежи и цемянки по величине адсорбционной активности [1].

Разработана методика оптического определения адсорбции по поглощению метиленового голубого красителя (МГ) и нахождению разности оптических плотностей растворов (ΔD) на фотоэлектроколориметре и предложена классификация адсорбентов (табл. 3).

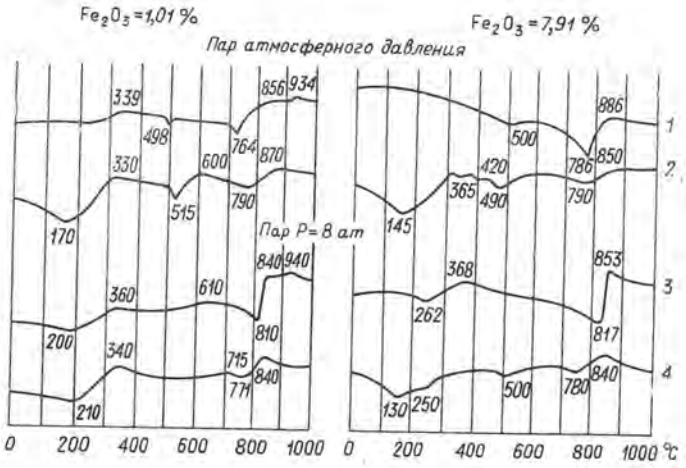


Рис. 1. Кривые ДТА Кузбасских глиежей различной ожелезненности при гидротермальной обработке. Состав вяжущего в % по весу:

глиежа — 75%; окиси кальция — 10%; двуводного гипса — 5%; доменного гранулированного шлака — 10%; *1* — суспензии; *2* — образцы.

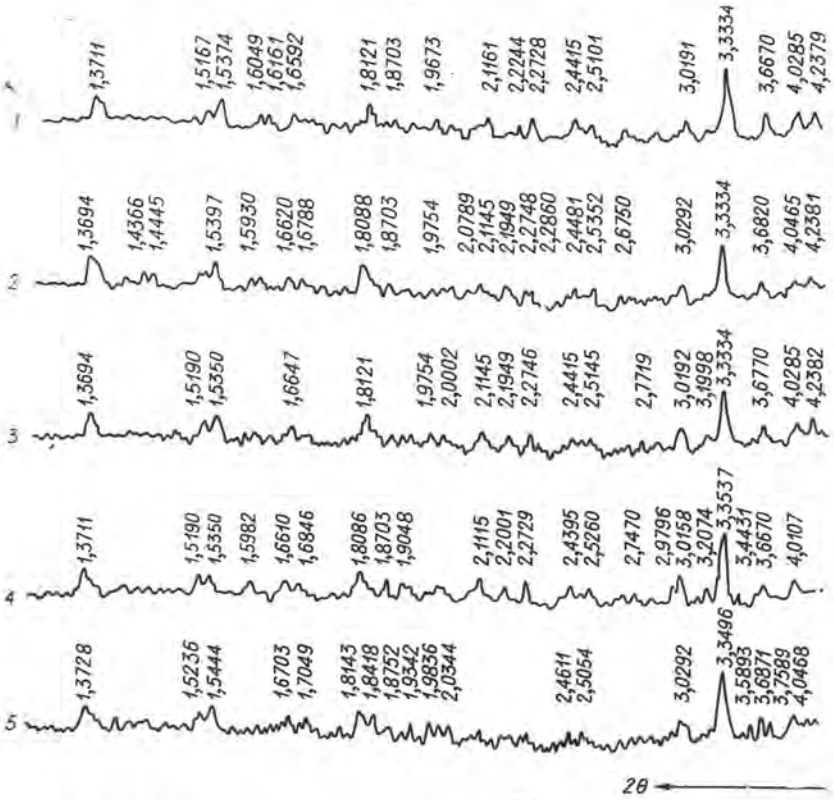


Рис. 2. Рентгенограммы известково-глиежевого вяжущего:

1—3 — нормально-влажное твердение в течение 7, 14, 28 суток; *4* — пропарка; *5* — запарка.

Адсорбционная активность минеральных адсорбентов и в частности глиежей позволяет применять их в качестве осветлителей для устойчивых эмульсо-суспензий повышенной мутности, сушащих агентов для трансформаторных масел и насадок для контактных и башенных фильтров. Стандартные известняки в асфальтовых вяжущих и бетонах значительно уступают по прочности композициям с горелыми породами, в том числе с трещиноватыми, взятыми из осыпей шахтных терриконов [2]. Глиежи

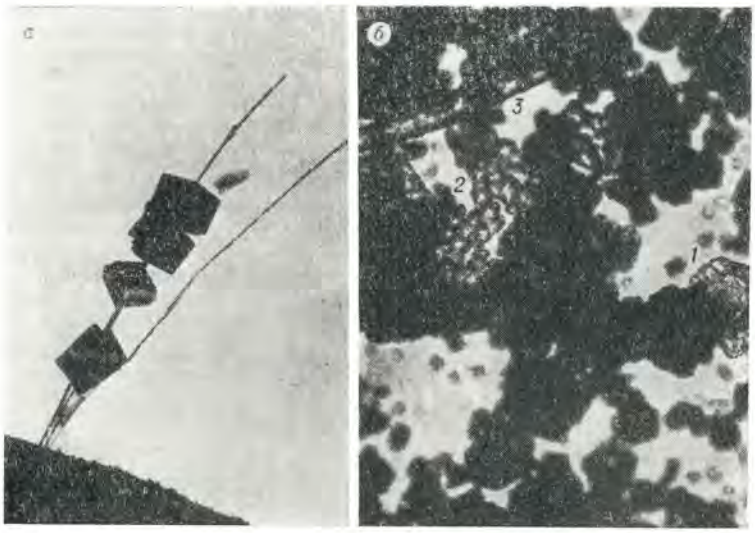


Рис. 3. Электронная микрофотография твердеющего известково-глинитного вяжущего:

а) в возрасте 3 суток (×2800); *б*) микроструктура затвердевшего известково-глинитного вяжущего в возрасте 75 суток (проходящий свет, ×600); *1* — пластинки гидроалюминатов; *2* — оолитовые кристаллы гидрогранатов; *3* — игловидный кристалл гидросульфоалюмината.

являются также лучшими микронаполнителями для пластмасс и кислотостойких мастик, превосходя по величине адгезии высокомолекулярны соединения тальк, каолин и маршалит [3].

Однако адсорбционная активность по величинам ΔD и E не всегда однозначно характеризует активность по отношению к извести и гипсу, выражающую потенциальную хемосорбцию материалов. Для железистых глиежей статистически проверена модульная характеристика активности по величине так называемого глинитно-железистого модуля активности [4], представляющего собой отношение

$$\frac{Al_2O_3 + Fe\,O_3}{SiO_2}\,\%\,.$$

Для активных глинитов характерна высокая чувствительность к гипсу. Определенная по методике М. И. Стрелкова, разработанной для доменных гранулированных шлаков, способность глиежей поглощать двуводный гипс весьма высока (табл. 5).

Глиниты поглощают гипса от 200 до 400 *мг* на 100 *г*, причем видоизменять количество двуводного гипса в аналогичных композициях можно в очень широких пределах (до 55—60% по весу), и в этом случае вяжущие должны называться безобжиговыми глинитно-сульфатными [5]. Активи-

зируют систему также и солевые добавки в небольших количествах, не усиливающих коррозию стальной арматуры и не вызывающих выцветов. Лучше других влияют галоидные соли, особенно соли магния, способного изоморфно замещать ионы кальция. Двухвалентные катионы могут быть $Pb^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, а из трехвалентных — $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$.

Известково-глинитные активизированные вяжущие с различным содержанием железистых окислов обладают установившимися габитусами термограмм (рис. 1) и рентгенограмм (рис. 2). Термограммы характерны

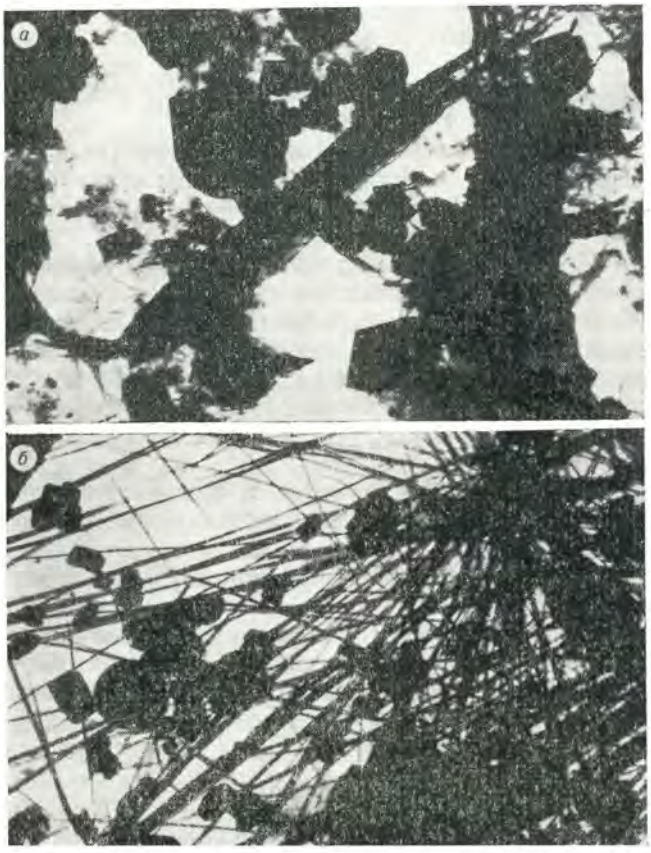


Рис. 4. Электронная микрофотография автоклавированного вяжущего:

а) искусственного камня (×7000); *б*) шлак заменен перлитом (×7000).

эндотермическими эффектами удаления слабо связанной воды гелевидных соединений в области температур от 130 до 210° С. Рекристаллизация этих соединений для всех условий вне зависимости от ожелезненности глиежей происходит при температурах от 330 до 368° С, о чем свидетельствуют пологие пики экзотермических эффектов в этой области. Эндотермические эффекты свободного гидрата окиси кальция (490—515° С) наблюдаются только для вяжущих, твердеющих в условиях пропарки, когда связывается не вся известь. На всех кривых как для суспензий (кривые *1*), так и для образцов (кривые *2*) имеются эффекты термической диссоциации кальцита (764—817° С). На всех термограммах имеются экзотермические

эффекты при 840—886° С, которые могут быть связаны как с наличием Al_2O_3, замещающего часть SiO_2 у соединений тоберморитовых групп, так и с низкоосновными силикатами CSH (B), а также с гиролитом.

Для затвердевших паст и твердой фазы суспензий характерно волокнисто-армированное строение искусственного камня (микробетона), который при гидротермальной обработке содержит водные трехкальциевые алюминаты (C_3AH_6, C_2AH_8, C_3AH_{14}, CAH_{10}), а затем C_5A_3 и $Al(OH)_3$, сульфоалюминаты пониженной основности, а при автоклавировании волокнистые гидросиликаты, железозамещенные гидрогранаты и веерообразные сростки сложных многозамещенных тоберморитов.

Элементом армированных структур являются своеобразные сочетания двойниковых длинных иглообразных кристаллов волокнистых гидросиликатов, на которые как бы нанизаны призмочки и кубики искусственного кальцита — арагонита (рис. 3, *а*).

В проходящем свете при небольшом увеличении (рис. 3, *б*) хорошо различаются прозрачные пластинчатые кристаллы семиводного гидроалюмината кальция, оолитовые разности гидрогранатов и массивные иглы гидросульфоалюмината кальция.

При переходе с пропарки камня на автоклавную обработку структура его, сохраняя тот же характер, обогащается более массивными сростками кристаллов с большим количеством контактов (рис. 4, *а*), что вполне увязывается с высокими физико-механическими свойствами автоклавированных материалов. Наибольшего развития армо-волокнистое строение камня достигает при фазовой активизации смеси, например, при введении в нее 10% молотого необожженного перлита, обладающего стекловидным строением (рис. 4, *б*).

Искусственный камень из глинитов и силико-глинитов с перлитом обладает прочностью до 600—700 *кг/см*^{2} именно вследствие особого строения своей кристаллической фазы.

Отмеченные особенности строения камня характерны для известково-смешанных вяжущих, в основе которых лежат глиежи, аглопориты, перлиты, золы ТЭЦ и ГРЭС, а также топливные шлаки. Все они относятся к силикатно-алюминатно-сульфатным системам бесклинкерного твердения, которые при все более расширяющемся использовании отходов и легких обжиговых заполнителей приобретают в современной науке о вяжущих важное значение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Книгина. Исследование адсорбционной активности горелых пород и цемянок методом фотоэлектроколориметрии.— Изв. вузов МВ и ССО СССР, Строительство и архитектура, 1962, № 2.
2. Г. И. Книгина, В. Г. Чурков. Физико-химическая природа адгезии горелыми породами битумов.— Изв. вузов МВ и ССО СССР, Строительство и архитектура, 1964, № 10.
3. Г. И. Книгина, В. Н. Корнеева. Активность минеральных наполнителей в полимерных кислотостойких мастиках.— Изв. вузов МВ и ССО СССР, Строительство и архитектура, 1965, № 7.
4. Г. И. Книгина. Оптимальные составы плотных мелкозернистых бетонов из железистых горелых пород.— Строительные материалы, 1961, № 6.
5. Г. И. Книгина, Л. Г. Тимофеева. Гипсоцементные вяжущие на основе гипсасырца.— Строительные материалы, 1962, № 9.

Г. И. КНИГИНА, Э. А. КУЧЕРОВА

(Новосибирский инженерно-строительный институт им. В. В. Куйбышева)

ПОВЕДЕНИЕ АКТИВНЫХ АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ ДОБАВОК В ВЫСОКООСНОВНЫХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ СМЕСЯХ

Технологические схемы производства автоклавных материалов предусматривают применение маломагнезиальной извести с содержанием MgO менее 5%. Это ограничивает сырьевую базу для производства автоклавных известково-песчаных изделий, в то время как запасы магнезиальных известняков и доломитов в СССР практически неограничены и составляют около 50% по месторождениям карбонатных пород.

Проблема использования огромных залежей доломитизированных известняков с содержанием MgO 5—17% имеет актуальное значение особенно для восточных районов страны. При обследовании отвалов одного из крупнейших месторождений Кузбасса установлено, что сотни тысяч тонн доломитовой породы выбрасываются. Видимых границ между доломитами и известняками не существует и они незаметно сменяют друг друга, так как среднее содержание окиси магния в известняках составляет 15,7%, а в кондиционных металлургических доломитах — 19,75%.

Интересно отметить, что в доломитизированных известняках, не принятых в качестве доломитов, среднее содержание окиси магния составляет 15%, причем большая часть известняков содержит MgO от 13 до 17%, то есть это сырье обеспечивает получение извести, однородной по содержанию MgO.

Использование отвальных доломитовых пород, комплексная разработка месторождений имеют серьезное экономическое значение для расширения сырьевой базы и получения автоклавных известково-песчаных строительных материалов.

В настоящее время установлено, что при взаимодействии CaO и MgO с кремнекислотой силикатного компонента в автоклаве происходит образование гидросиликатов магния, а возможно, образуются комплексные соединения гидросиликатов кальция и магния.

Гидросиликаты магния обладают повышенной коррозионной стойкостью, особенно при воздействии углекислого газа и обеспечивают получение прочных и долговечных материалов. Но использование извести со значительной примесью MgO осложняет технологический процесс производства силикатных изделий ввиду малой скорости гидратации магнезии, так как запоздалое гашение извести в плотных сформованных изделиях приводит к увеличению объема, вызывающему внутренние напряжения и появление характерных «магнезиальных» трещин.

Многочисленные исследования советских и зарубежных ученых указывают пути успешного применения магнезиальной извести, связанные с нейтрализацией отрицательного действия MgO.

Еще в 1933—1935 гг. по предложению одного из авторов данной работы было впервые осуществлено широкое заводское использование магнезиальной извести на Ивановском, Костромском и Ярославском силикатных заводах путем введения в массу добавок (6—8% по весу) тонкомолотого трепела [1]. Эффект действия трепела (или диатомита) объясняется образованием гидросиликатов кальция и магния при реакции активного кремнезема с известью, придающих изделию достаточную начальную прочность и способность противостоять внутренним

Рис. 1. Ликвидация магнезиальных трещин на силикатных образцах при добавках диатомита (содержание MgO в извести 24%, в массе 2%):

1 — с добавкой 10% диатомита; *2* — без добавки.

напряжениям, развивающимся при запоздалой гидратации некоторой части окиси магния (обычно пережженной). Кроме того, непрореагировавший трепел способен воспринимать на себя упругие деформации в массе при гашении окиси магния (рис. 1).

В дальнейшем рядом исследователей перечень гидравлических добавок был расширен за счет использования глин, молотого боя глиняного кирпича и золы ТЭЦ [2], причем эти добавки способны локализовать разрушение при введении их в значительно больших количествах, чем трепел.

Во всех случаях объем изделий, изготовленных с применением магнезиальной извести, после автоклавной обработки увеличивался в той или иной степени [3]. Авторы данной работы считают, что наиболее эффективным способом нейтрализации отрицательного действия окиси магния продолжает оставаться введение активных тонкомолотных добавок.

Современный уровень знаний в области физико-химической активности ряда веществ позволяет наряду с добавками, содержащими активные формы SiO_2, предложить для использования вещества, содержащие активные формы Al_2O_3 и Fe_2O_3, а также активные стеклообразные породы. В первом случае это железистые глиниты-глиежи, отчасти керамзит и аглопорит, а во втором случае перлиты и витрофиры.

Для работы выбраны активные гидравлические добавки, а именно кварцевый песок, диатомит Инзенского месторождения, активные горелые породы месторождения «Дальние горы» и метакаолинит, полученный обжигом мономинерального просяновского каолина. Кроме того, взята стекловидная алюмосодержащая порода — перлит Приморского месторождения.

В качестве магнезиального компонента была использована окись магния марки х. ч., часть которой предварительно обжигалась при температуре 1000° С в течение 2 *ч*. Автоклавированные (6 *ч* при 8 *ати)* образцы-цилиндры диаметром 20 и высотой 25 *мм*, отпрессованные при 18% влажности под давлением 150 *кг/см*^{2} из х. ч. MgO и минерального компонента, размолотого до удельной поверхности 4500 ± 500 *см*^{2}*/г* с алюмосиликатными добавками, получаются бездефектными при очень высоком содержании магнезии (табл. 1).

Характерно, что кварцевый песок дает высокие прочности трещиноватых образцов за счет зерен самого песка, а диатомит — низкие прочности вследствие рыхлого строения массы. Однако в случае высокой активности минерального компонента, как это происходит с глинитом, полученным обжигом при 700° просяновского каолина и условно названным метакаолинитом, образцы обладают высокой прочностью, обес-

Таблица 1

Физико-механические свойства автоклавированных образцов из высокомагнезиальных масс

Содержание MgO		Физико-механические свойства			Внешний вид образцов
% по весу	молярное отношение к минер. компон.	линейные деформации по высоте, %	объемная масса, *г/см*^{3}	прочность при сж., *кг/см*^{2}	
		С кварцевым песком			
25	1 : 3	+2,4	2,2	172	Трещины
40	1 : 1,5	+3,55	2,2	184	»
50	1 : 1	+4,50	2,3	257	»
57	1 : 0,75	+4,72	2,2	232	»
		С диатомитом			
25	1 : 3	10,46	1,28	98	Мелкие трещины
40	1 : 1,5	+0,77	1,71	122	Без дефектов
50	1 : 1	+1,94	1,76	122	Трещины
57	1 : 0,75	+3,75	1,84	74	Глубокие трещины
		С перлитом			
25	1 : 3	—0,55	1,33	109	Без дефектов
40	1 : 1,5	—0,64	1,34	122	»
50	1 : 1	+0,65	1,62	159	»
57	1 : 0,75	+0,42	1,26	135	»
		С керамзитом			
25	1 : 3	+0,10	1,42	86	Без дефекта
40	1 : 1,5	Не опр.	1,43	190	»
50	1 : 1	+0,05	1,46	269	»
		С метакаолинитом			
25	1 : 3	—0,13	0,82	244	Без дефекта
40	1 : 1,5	—1,17	1,14	318	»
50	1 : 1	Не опр.	1,11	236	»

Примечание. Знак + перед величиной линейных деформаций соответствует расширению, а знак — сжатию, определенным на длиномере с оптической шкалой типа ИЗВ-1.

печиваемой новообразованиями, при отсутствии твердых частиц в минеральном компонечте. Для высокомагнезиальных масс не удается получить бездефектные изделия с кварцевым песком и кремнеземистыми глиежами.

Таким образом, исследованиями установлено положительное влияние активного глинозема на ликвидацию магнезиальных трещин.

На термограммах затвердевших образцов при молярном соотношении 1 : 1 (рис. 2) на кривых диатомита, кварцевого песка и горелой породы имеется четкий экзотермический эффект при температурах от 814 до 825° С, соответствующий рекристаллизации гидросиликатов магния. В то же время с этими добавками при высоком содержании окиси

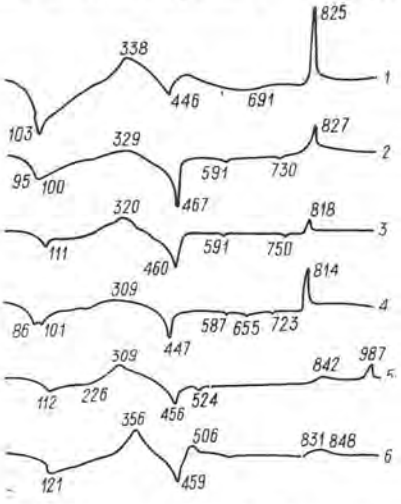


Рис. 2. Термограммы автоклавированных образцов из высокомагнезиальных масс (MgO 50%):

1 — с диатомитом, *2* — с молотым кварцевым песком, *3* — с керамзитом, *4* — с кремнеземистым глиежем, *5* — с метакаолинитом, *6* — с перлитом.

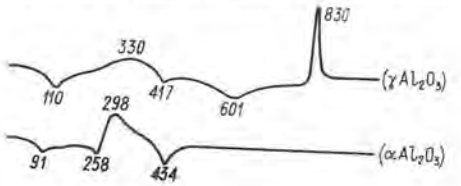


Рис. 3. Термограммы автоклавированных образцов с α- и γ-глиноземом.

магния (около 50%) образцы покрыты трещинами, следовательно, сам факт взаимодействия $Mg(OH)_2$ и Al_2O_3 не является еще гарантией бездефектности, так как реакция, очевидно, проходит уже после гидратации MgO, вызывающей расширение. Обращает на себя внимание большой экзоэффект при 814° С у горелой породы (кривая *4* на рис. 2), который следует приписать наличию в ней активированного γ-глинозема. Предположено, что он способен изоморфно замещать SiO_2 в гидросиликатах магния.

Характерно, что из всех используемых алюмосодержащих активных добавок только горелая порода не дает бездефектную продукцию и эта особенность ее поведения заставила обратить внимание на роль имеющегося в ней γ-глинозема при образовании гидросиликатов магния. Были изготовлены автоклавные образцы с пониженным содержанием MgO, так как в данном случае был важен не предел содержания MgO, влияющий на устранение деструктивных явлений, а роль модификаций

Таблица 2

Рациональный химический анализ автоклавированных образцов

Модификация Al_2O_3	Содерж. несвязанной MgO, % по весу	В 4 N соляной кислоте, % по весу		Содержание в солянокислой вытяжке, % по весу		
		нерастворимая часть	растворимая часть	SiO_2	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	MgO
α Al_2O_3	0,534	72,55	27,47	1,485	7,700	2,00
γ Al_2O_3	0,278	75,55	24,45	8,69	0,704	2,45

α и γ Al_2O_3 в процессе образования гидросиликатов магния. Состав в молярном выражении был взят $MgO : Al_2O_3 : 4SiO_2$ с содержанием MgO 10%. В качестве SiO_2 в массах использовался чистый кварцевый песок, а в качестве глинозема химически чистые модификации α и γ Al_2O_3.

Глубокий пик экзоэффекта гидросиликатов магния на термограммах (рис. 3) имеется только у образцов с γ Al_2O_3, что полностью подтверждает предположение о возможности образования смешанных гидроалюмосиликатов MgO в присутствии активной формы γ Al_2O_3.

Данные рационального химического анализа (табл. 2) автоклавированных образцов с α и γ-глиноземом при растворении в 4N соляной кислоте и последующей содовой вытяжке также свидетельствуют в пользу этого предположения, так как содержание SiO_2 в растворимой части в образцах с γ Al_2O_3 значительно больше (8,69%), чем в образцах с α Al_2O_3 (1, 485%).

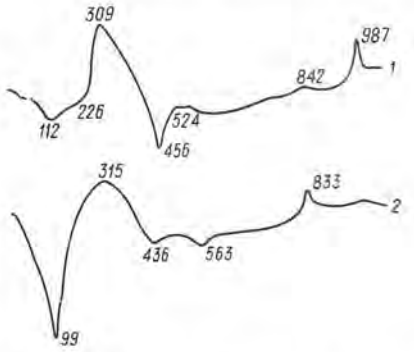


Рис. 4. Термограммы автоклавированных образцов с метакоалинитом:

1 — запарены в течение 8 ч при 8 *ат*;
2 — повторно запарены в течение 8 ч при 8 *ат*.

Все другие алюмосодержащие вещества — перлит, метакаолинит и керамзит — при высокомагнезиальных массах (см. табл. 1) обеспечили получение бездефектной продукции. Деформации образцов после автоклавирования при этом совершенно отличны от деформаций образцов с кремнеземистыми добавками. При использовании метакаолинита и перлита происходит даже незначительное сжатие, т. е. процессы объемного расширения в период гидратации MgO не влияют на равномерность изменения объема. Максимальная механическая прочность соответствует молярному соотношению $3MgO : 2SiO_2$ (1 : 1) по весу и содержанию MgO 50%. Для составов с метакаолинитом максимум прочности соответствует весовому соотношению $1 : 1{,}5 = MgO : SiO_2$, т. е. содержанию MgO 40%. На термограммах автоклавированных образцов при молярном соотношении $3MgO : 2SiO_2$, где в качестве алюмосиликатного компонента использован метакаолинит, можно проследить взаимодействие MgO с продуктами разложения метакаолинита (рис. 4). Повторная запарка (кривая *2*) приводит к исчезновению экзоэффекта, типичного для метакаолинита при 970° С; эффект свободной окиси магния в области 436—456° С уменьшается, а экзоэффект гидросиликатов магния при 833° С увеличивается.

Механическая прочность при повторной запарке уменьшается, что также свидетельствует о продолжении взаимодействия $Mg(OH)_2$ с метакаолинитом, а возможно перекристаллизации уже возникших новообразований.

ВЫВОДЫ

Экономическая целесообразность применения доломитизированных известняков давно поставила перед технологами задачу использования сырья с повышенным содержанием MgO (более 5%) для различных строительных материалов автоклавного твердения.

При этом из всех имеющихся в отечественной и зарубежной технике способов наиболее перспективным является локализация внутренних напряжений, возникающих при запоздалой гидратации MgO, активными тонкомолотыми добавками.

Использование активных гидравлических добавок, содержащих не только активный кремнезем, но и алюмосодержащие вещества глинитного типа — аглопорит, керамзит, метакаолинит или стекловатые вулканические породы типа перлита и витрофира — эффективно, так как в присутствии активной формы $\gamma - Al_2O_3$ происходит образование смешанных гидроалюмосиликатов магния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Усищева. Применение магнезиальной извести для производства силикатного кирпича.— Строительные материалы, 1933, № 5.
2. С. А. Кржеминский, О. И. Рогачева. Исследование влияния тонкодисперсных добавок и тонкости помола извести на свойства силикатного кирпича, изготовленного на основе чистой кальциевой и высокомагнезиальной извести. Тр. РОСНИИМС, вып. 3. М., Промстройиздат, 1953.
3. А. А. Майер, Н. Мануйлова, М. М. Столовицкая. К вопросу о петрографическом изучении взаимодействия MgO с кварцем при автоклавной обработке. Тр. РОСНИИМС. вып. 11. М., Промстройиздат, 1956.

И. А. ИВАНОВ

(*Новосибирский инженерно-строительный институт им. В. В. Куйбышева*)

ИЗВЕСТКОВО-АГЛОПОРИТОВОЕ ВЯЖУЩЕЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АВТОКЛАВНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Дальнейшая индустриализация строительства требует все большего расширения производства сборных конструкций из автоклавных бетонов.

Эффективность автоклавных конструкций может быть значительно повышена при использовании пористых заполнителей, что объясняется прежде всего высоким коэффициентом конструктивного качества легких бетонов, а также гидравлической активностью пористых заполнителей. Легкие автоклавные бетоны могут быть получены с использованием различных пористых заполнителей, среди которых наиболее перспективен аглопорит.

Особенность аглопорита заключается в том, что при его производстве часть продукции получается в виде мелочи. Количество мелочи и отходов может доходить до 30—35% от общего веса спекшейся массы.

Наши исследования проведены на отходах опытного производства глинозольного аглопорита, полученного в чашах периодического действия (в г. Новосибирске и Барабинске) и ленточной агломерационной машины (в г. Черепанове).

Стекловидный характер наиболее наглядно проявляется у глинозольного аглопорита. Объясняется это как преобладанием стекловидной фазы у исходной золы электростанций, так и низкой огнеупорностью глинистого компонента спекаемой шихты.

Петрографические исследования ряда проб показали высокое содержание (до 72%) окрашенного в бурые и зеленоватые тона микропористого стекла, частично закристаллизованного муллитом и содержащего зерна магнетита, кварца и полевого шпата.

Микроструктура стекла характеризуется значительной пористостью (28—35%), которая увеличивается с температурой спекания. Большинство пор имеет четко выраженные сферические или овальные контуры и размеры при окислительном обжиге от 0,5 до 1 *мм*, наблюдается кристаллизация гематита в виде красновато-черных пластинок, иногда образующих радиально-лучистые агрегаты.

Мелочь и отходы агломерации, используемые для производства вяжущих, наряду со стекловидной фазой содержат аморфизованное глинистое вещество и диспергированный кварц. Доля этих компонентов в отдельных пробах отходов может изменяться, но их суммарное количество не превышает 7—8%.

Таким образом, входящие в состав вяжущего продукты обжига аглопорита можно условно разграничить на три группы: 1) дегидратированное и аморфизованное глинистое вещество; 2) стекловидное вещество; 3) оплавленные и диспергированные частички кварца.

Гидравлическая активность этих групп различна и находится в зависимости от температурно-влажностных условий их твердения. Из данных ряда авторов [1, 2] следует, что аморфизованное глинистое вещество и некоторые виды стекла более интенсивно твердеют в пропарочных камерах, чем при автоклавной обработке. Учитывая это обстоятельство, твердение вяжущего исследовано в различных температурно-влажностных условиях, однако практическое применение вяжущего рассматривается в данной работе только для автоклавных изделий.

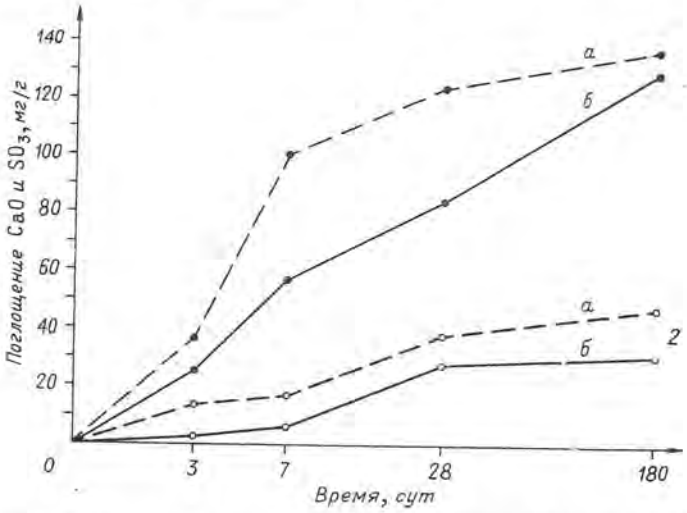


Рис. 1. Кинетика поглощения извести аглопоритом и золой Новосибирской ТЭЦ-3 при известково-гипсовой активизации:

1 — поглощение CaO (*а* — аглопоритом, *б* — золой); *2* — поглощение SO_3 (*а* — аглопоритом, *б* — золой).

При исследовании сопоставлялась гидравлическая активность исходной золы Новосибирской ТЭЦ-3 и глино-зольного аглопорита (с содержанием суглинка 20%). Ввиду условности методики ГОСТа 6269—63 для определения активности минеральных добавок нами был использован иной метод: готовились суспензии золы и аглопорита со взаимно насыщенным известково-гипсовым раствором, которые выдерживались в течение 7,28 и 180 суток, после чего определялось содержание CaO и SO_3 в растворе и проводились исследования осадка (рис. 1).

В первые два срока (7 и 28 суток) аглопорит поглощает значительно больше извести, чем зола. Однако к 180 суткам активность поглощения у того и другого становится почти одинаковой.

Для нахождения оптимального состава известково-аглопоритового вяжущего и тонкости его помола проведена серия опытов, в которых определялась прочность кубиков ($2 \times 2 \times 2$ *см*) из пластичного теста с водовяжущим отношением 0,5. Состав вяжущего был различным в зависимости от содержания извести и гипса (см. таблицу).

Данные таблицы показывают, что твердение известково-аглопоритового вяжущего активно протекает не только при автоклавной обработке, но и во влажных условиях при нормальной температуре за счет вяжущих свойств дегидратированного и аморфизованного глинистого вещества. Последнее при активизации известью успешно твердеет при обычной температуре. Однако известно, что это вяжущее недостаточно воздухостойко и имеет повышенную усадку. Устранить эти недостатки

Активность известняков-аглопоритового вяжущего в *кг/см²*

Условия твердения	Тонкость помола вяжущего в *см²/г*					
	3500			6000		
	Аглопорит, известь, гипс, % по весу					
	90 : 10 : 3	80 : 20 : 3	70 : 30 — 3	90 : 10 : 3	80 : 20 : 3	70 : 30 : 3
Нормальные условия, 28 суток . .	114	203	171	109	231	287
Автоклавирование	117	184	140	168	198	274

можно посредством автоклавной обработки, при которой в процессе твердения активно участвуют все компоненты вяжущего. Происходит изменение фазового состава новообразований в сторону увеличения кристаллических составляющих, что позволяет получить изделия не только высокой прочности, но и требуемой долговечности.

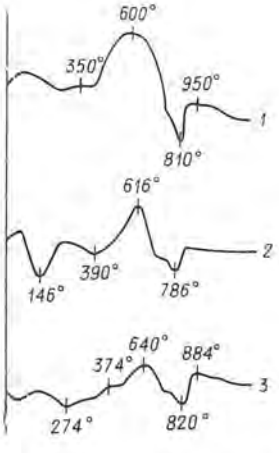


Рис. 2. Термограммы продуктов гидратации суспензий известково-аглопоритового вяжущего:

1 — 28 суток при 20° С; *2* — пропарочная камера 3 + 8 + 3 ч при 90° С; *3* — автоклав 3 + 6 + 3 ч при 8 *ати* и 170° С.

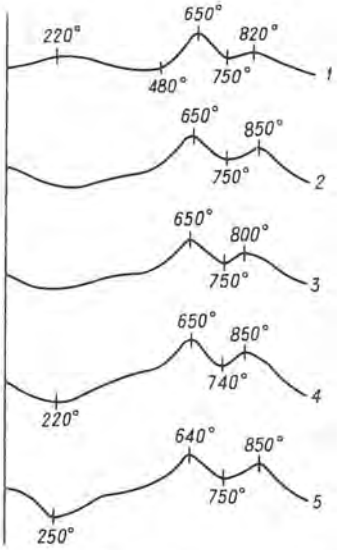


Рис. 3. Термограммы автоклавного газобетона 1 : 2 при разном соотношении золы и аглопорита:

1 — зола; *2* — зола (75%) + аглопорит (25%); *3* — зола (50%) + + аглопорит (50%); *4* — зола (25%) + аглопорит (75%); *5* — аглопорит.

Исходя из результатов проведенных опытов, был принят следующий состав вяжущего: аглопорит — 80%, известь — 20, гипс — 3%.

Для вяжущего указанного состава проведено исследование процесса гидратации в суспензиях 1 : 100 в трех режимах твердения: при температуре 18—20° С в течение 28 и 90 суток, в пропарочной камере при 90° С и в автоклаве при 8 *ати*.

По результатам дифференциально-термического анализа (рис. 2) видно, что карбонатная известь имеется в новообразованиях при всех трех режимах твердения.

С повышением тонкости помола вяжущего до 6000 *см²/г* известь полностью переходит в связанное состояние *.

Исследования А. И. Кротова [3] показали, что адгезия вяжущего к пористому заполнителю имеет большое значение для получения высокой прочности аглопоритобетона. Оптимальные показатели адгезии достигаются при некотором избытке извести в бетоне по сравнению с необходимым количеством ее для получения наилучшей прочности отдельно взятого вяжущего. В принятом составе вяжущего это обстоятельство учтено.

Твердение вяжущего в пропарочной камере характеризуется интенсивным образованием гидросульфоалюминатов и включением в новообразования полусвязанной адсорбционной воды. Процесс образования алюминатно-железистых гидрогранатов при пропарке только начинается. Тонковолокнистые гидросиликаты выявлены вполне четко.

При автоклавной обработке процесс выщелачивания активных Al_2O_3 и SiO_2 из стекловидной фазы аглопорита усиливается. Количество свободной извести интенсивно снижается в результате образования гидрогранатов, тонковолокнистых гидросиликатов и, что особенно важно, тоберморитовой фазы.

Если твердение происходит при обычной температуре, то в течение длительного времени (90 суток) в значительном количестве возникает характерная войлокообразная структура новообразований, вероятно, алюминатного характера. Такие же волокнистые образования наблюдаются при гидратации «стекла А», выделенного из зол некоторых электростанций (по нашей классификации состава зол [4]).

Примененный нами для исследования новообразований метод суспензий с большим избытком воды для характеристики микроструктуры цементного камня довольно условен. Так, сопоставляя вяжущее одного и того же состава, но в пробах с разным водовяжущим отношением, наблюдаем разный характер термограмм. Известно, что состав новообразований в образцах из теста 2 × 2 × 2 *см* и в суспензиях имеет существенные различия. Однако преимуществом разбавленных суспензий является высокая четкость электронных фотографий микропрепаратов.

Образование тоберморита при автоклавной обработке известково-аглопоритового вяжущего было установлено анализом серии образцов из газобетона 1 : 2 (на цементе без извести и гипса), в котором заполнителем служили в одном случае зола, в другом — смесь золы с аглопоритом, в третьем — аглопорит. Средние пробы от всех составов газобетона были подвергнуты дифференциально-термическому анализу (рис. 3). Термоэффекты у пробы газобетона подтверждают наличие гидросиликатов и отсутствие тоберморита.

По мере увеличения в газобетоне доли аглопорита в образцах начинает возникать тоберморитовая фаза (эндоэффект 220 — 250° С), которая постепенно усиливается и наибольшее развитие получает в газобетоне на одном аглопорите.

Рассматриваемый эндоэффект вряд ли может характеризовать другие новообразования, например гидрогеленит, поскольку последний, по данным некоторых авторов [1, 2], наблюдается при нормальной температуре твердения и пропарке, но не при автоклавизации. В пользу тоберморита говорят и исследования Ф. В. Лохера, который указывает, что при избытке извести и автоклавной обработке гидрогеленит $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$ может переходить в гидрогранаты $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$, однако последние дают эндоэффект не при 250, а при 405—440° С.

* Термограмма затвердевшего вяжущего с удельной поверхностью 6000 *см²/г* в статье не приводится.

Объяснить роль аглопорита в образовании тоберморита, с нашей точки зрения, можно наличием в аглопорите высокоактивной формы SiO_2.

В нашем исследовании глинистая составляющая аглопорита характеризовалась преобладанием гидрослюдистых веществ, следовательно, образование активного кремнезема за счет диссоциации этих минералов маловероятно. Больше оснований источником активного кремнезема считать диспергирование песчаных фракций глины в температурном интервале 700—900° С, что подтверждается данными петрографического и рентгенофазового анализов.

Исследования зарубежных авторов [5] показали возможность образования аморфного SiO_2 в результате сублимации частиц кварца в процессе сжигания пылевидного каменноугольного топлива. Эти частицы обычно не фиксируются в золах, поскольку их дисперсность чрезвычайно велика (по данным В. Гумца [5] она характеризуется величиной около 0,2 *мк*). В связи с этим интересны снимки препаратов из аглопоритового вяжущего нормального твердения (рис. 4), полученные на электронном микроскопе. В поле одной фотографии при увеличении до 12500 удалось зафиксировать как новообразования тоберморитовой фазы, так и исходные компоненты, а именно, известь и активный SiO_2 шарообразной формы и характерного размера.

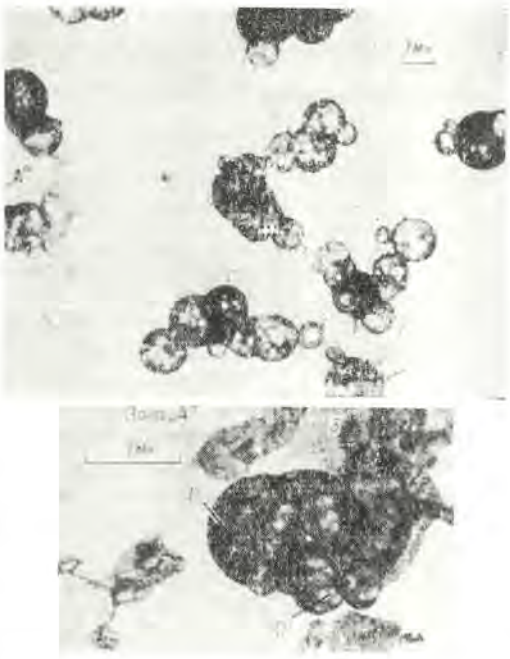


Рис. 4. Активная форма SiO_2, образовавшаяся в результате сублимации (гипотетически), × 12 500:

1 — $Ca(OH)_2$, аморфная; *2* — SiO_2, аморфный; *3* — тоберморит.

В образовании тоберморита активную роль может играть и глинозем. По последним данным Калоусека и др., алюминий может замещать кремний в тоберморите. Д. Сидней синтезировал тоберморит [6], в котором алюминий находится в количестве, достаточном, чтобы заменить около 15% кремния.

Известково-аглопоритовое вяжущее можно успешно применять для различного вида автоклавных изделий. Легкие бетоны на рассматриваемом вяжущем и глинозольном аглопорите имеют следующие свойства:

Объемная масса	1200—1300 *кг/м*³
Марка бетона	«100»—«200»
Модуль упругости (марка «200»)	150 *т/см*²
Морозостойкость	100 циклов
Воздухостойкость	хорошая

Бетон можно применить в неармированных и армированных изделиях.

По перспективным планам на 1965—1970 гг. производство аглопорита в Западной Сибири получит значительное развитие. В Омской и

Новосибирской областях будут созданы новые предприятия, которые вместе с Черепановским заводом должны выпускать 800 тыс. $м^3$ аглопорита в год. Это создаст реальную базу для производства эффективного вяжущего в промышленных масштабах.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Волженский, Ю. С. Буров, Б. Н. Виноградов, К. В. Гладких. Бетоны и изделия на шлаковых и зольных цементах. М., 1963.
2. Ю. М. Бутт, А. А. Майер, Б. Г. Варшал. Гидратация минералогических составляющих доменных шлаков.— В сб.: «Вопросы шлакопереработки», Челябинск, 1960.
3. А. И. Кротов. «О некоторых особенностях и свойствах конструктивных аглопоритосипликатных бетонов повышенной прочности.— Изв. вузов. Строит. и архитек., 1964, № 11.
4. И. А. Иванов. Исследование зол электростанций Западной Сибири с целью комплексного использования в строительстве. (Автореф. дисс.). М., 1964.
5. В. Гумц. Минеральная часть угля и ее влияние на конструкцию и эксплуатацию котлов.— В сб.: «Влияние минеральной части топлива на работу котлоагрегатов». М.—Л., 1959.
6. Diamond Sidney. Journ. Amer. Ceramik Society, 1964, 11.

Д. И. ЧЕМОДАНОВ, И. Н. АСТАФЬЕВА, Л. А. СТЕНИЛОВСКАЯ

(Томский инженерно-строительный институт)

О МАТЕРИАЛАХ АВТОКЛАВНОГО ТВЕРДЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГИДРОПЛЮМБАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

В одной из наших работ [1] было показано, что в условиях автоклавной обработки большое число систем типа $CaO - Э_xO_y - H_2O$ обладает сильно выраженными вяжущими свойствами. Настоящая статья посвящена исследованию вяжущих свойств смесей относительно к системам $CaO - PbO_2 - H_2O$ и $BaO - PbO_2 - H_2O$.

При общей оценке этих систем предполагалось, что в условиях автоклавной обработки исходная двуокись будет взаимодействовать с гидратом окиси кальция или бария с образованием соединений типа гидросиликатов кальция. Приближенная оценка термохимических и термодинамических данных, отсутствующих в литературе, и расчет изобарных потенциалов по общепринятой методике [2] показали, что в интервале температур 25—327° С термодинамически возможно протекание целого ряда реакций, из которых наиболее вероятна $3CaO + 3PbO_2 + 1{,}5H_2O = 3CaO \cdot 3PbO_2 \cdot 1{,}5H_2O$.

Таблица 1

Результаты автоклавной обработки образцов из $CaO : PbO_2 = 1 : 1$

Продолжительность автоклавной обработки, *час*	Объемный вес, *г/см³*	Содержание свободной окиси кальция, %	Предел прочности при сжатии, *кг/см²*
0	2,82	2,26	74
2	2,80	2,18	191
4	2,79	0,75	180
6	2,80	2,18	125
8	2,80	1,97	263
10	2,70	1,54	125
12	2,80	1,84	108
16	2,80	1,35	152
20	2,70	2,58	121
24	2,80	0,56	243
100	2,80	0,63	49

Исследование вяжущих свойств смесей из системы $CaO - PbO_2 - H_2O$ проводилось по методике, опубликованной ранее [1]. В работе использовались двуокиси свинца и гидрат окиси кальция марки ЧДА. Результаты испытаний образцов, изготовленных из массы с молекулярным отношением твердых компонентов $CaO/PbO_2 = 1 : 1$, обработанных при давлении 8,01 *ати*, приведены в табл. 1.

Составы, относящиеся к системе $CaO - PbO_2 - H_2O$ в условиях автоклавной обработки, обладают сильно выраженными вяжущими свойствами. Прочность образцов с увеличением продолжительности автоклавирования от 0 до 2 повышается, а затем подвергается попеременному довольно резкому понижению и повышению. Такой характер изменения прочности объясняется, вероятно, изменением состава новых образований

с течением времени. Надо полагать, что сначала образуются гидроплюмбаты кальция более основные, а затем основность их понижается, в результате чего образуется ряд гидроплюмбатов, различных по своей основности. Это предположение подтверждается содержанием свободной извести (см. табл. 1).

Известно, что прочностные характеристики образцов и состав новых образований в системе $CaO — SiO_2 — H_2O$ зависят от молекулярных отношений исходных компонентов [3]. А именно с изменением молекулярных отношений CaO/SiO_2 1 : 1, 1,5 : 1 и 2 : 1, т. е. в сторону увеличения, прочность образцов несколько понижается.

Нами влияние температуры (давления) на кинетику структурообразования и механические свойства образцов изучено при проведении серии опытов, в которых образцы при различных температурах (давлениях) подвергались автоклавной обработке различной продолжительности. В результате установлено, что повышение температуры (давления) автоклавирования не приводит к значительному увеличению прочности образцов, а в отдельных случаях наблюдается даже понижение прочности.

На рентгенограммах продуктов автоклавного твердения установлены новые линии. В табл. 2 приведены такие линии, полученные на рент-

Таблица 2

Новые линии на рентгенограммах продуктов автоклавной обработки смесей $CaO : PbO_2 = 1 : 1$

Продолжит. автокл. обработки, ч	d, А	I	Продолжит. автокл. обработки, ч	d, А	I	Продолжит. автокл. обработки, ч	d, А	I
0	3,14	о. с.	8	3,52	сл.	16	3,22	с.
	2,79	сл.		2,12	сл.		2,80	ср.
	2,75	сл.		2,65	сл.		2,54	ср.
	2,05	ср.		2,61	сл.		1,95	ср.
	1,69	ср.		2,55	сл.		1,89	с.
	1,64	сл.		2,25	сл.		1,83	ср.
	1,53	сл.		1,82	сл.		1,57	с.
				1,52	сл.			
2	3,75	ср.	10	3,94	сл.	20	3,22	с.
	2,77	ср.		3,69	сл.		2,80	о. с.
	2,32	ср.		3,50	о. с.		2,54	ср.
	1,65	о. сл.		2,80	ср.		2,30	ср.
				2,68	ср.		1,89	ср.
4	3,82	сл.		2,52	сл.			
	3,52	сл.		1,88	ср.	24	2,77	ср.
	2,78	ср.		1,72	сл.		2,66	ср.
	2,66	ср.		1,40	сл.		2,60	ср.
	1,75	сл.					2,06	о. сл.
			12	3,26	ср.		1,83	ср.
6	3,19	о. с.		3,12	ср.		1,72	о. сл.
	2,78	ср.		2,68	о. с.		1,62	о. сл.
	2,67	ср.		2,53	сл.		1,58	о. сл.
	2,54	ср.		2,11	ср.		1,56	ср.
	1,89	ср.		1,89	ср.		1,41	о. сл.
	1,69	ср.		1,84	ср.			
	1,40	ср.		1,73	сл.			
				1,60	ср.			

грамах продуктов автоклавного твердения с молекулярным отношением CaO/PbO_2 1 : 1, после разной продолжительности обработки.

Исследование вяжущих свойств смесей из системы $BaO — PbO_2 — H_2O$ в условиях автоклавного твердения проводилось так же, как и в предыдущем случае на смесях с молекулярным отношением PbO_2/BaO от 1 до 14 при влажности исходной массы 10%. Автоклавирование производилось по режиму: 1—8—1 *ч.*

Опытами установлено, что образцы с молекулярным отношением PbO_2/BaO от 1 до 6 при автоклавной обработке разрушаются, а от 6 до 12 сохраняют свою форму и имеют значительную прочность. Оптимальным является молекулярное отношение PbO_2/BaO, равное 10.

Влияние температуры (давления) автоклавирования на кинетику структурообразования и механические свойства образцов определялось на образцах оптимального состава. Автоклавирование производилось при давлении от 2 до 10 *ати*, продолжительность обработки менялась от 0 до 10 *ч.* Образцы испытывались на прочность после высушивания их до постоянного веса (табл. 3).

Таблица 3

Влияние температуры (давления) автоклавирования на механические свойства образцов в системе $BaO—PbO_2—H_2O$

Продолжит. автокл. обработки, *ч*	Объемный вес, *г/см³*	Предел прочности при сжатии, *кг/см²*
При давлении 2 *ати*		
0	2,22	134,26
2	2,24	317,52
6	2,30	259,30
8	2,17	201,09
10	2,25	198,00
При давлении 6,07 *ати*		
0	2,30	127,00
2	2,24	254,01
6	2,35	233,14
8	2,29	227,55
При давлении 8,10 *ати*		
0	2,25	104,86
2	2,22	343,98
6	2,20	201,09
8	2,28	211,68
10	2,28	190,51
При давлении 10,13 *ати*		
0	2,29	370,44
2	2,33	317,52
6	2,30	264,60
8	2,33	242,38

Смеси из системы $BaO — PbO_2 — H_2O$ в условиях автоклавной обработки обладают сильно выраженными вяжущими свойствами. Повышение температуры не приводит к значительному увеличению прочности образцов. В интервале давлений от 2 до 10 *ати* (без изменения длительности обработки) максимальная прочность образцов существенно не меняется.

Содержание свободной окиси бария в образцах после автоклавной обработки определялось этилово-глицератным способом. Установлено, что в результате автоклавной обработки в интервале давления от 2 до 10 *ати* гидрат окиси бария связывается полностью. Интересно, что после полного связывания гидроокиси бария без автоклавной обработки, автоклавирование приводит к значительному повышению прочности образцов за счет изменения с течением времени новых образцов. Это подтверждается выполненным рентгенографическим анализом исходных компонентов, их смесей до и после автоклавирования.

Цементы на основе гидроплюмбатов кальция исследовались на огнеупорность, адсорбционную влагоемкость, коррозионную стойкость, электропроводность. Проведена серия опытов, в которых образцы после их автоклавирования подвергались воздействию температуры 100, 200, 400° С. Установлено, что в результате термообработки при температуре 100° С до постоянного веса прочность образцов увеличивается в два раза; после термообработки при 200° С происходит дальнейшее повышение прочности и лишь после обработки при 400° С прочность образцов несколько понижается, но значительно превосходит прочность образцов до их термической обработки.

Исследования адсорбционной влагоемкости проводились по общепри-

нятой методике [3], на образцах различного состава при относительной влажности 15, 50, 90%. Установлено, что испытанные образцы, независимо от их состава, имеют незначительную адсорбцию влагоемкости. При относительной влажности воздуха 15% для образцов всех составов адсорбционная влагоемкость колеблется в пределах от 0,01 до 0,21% (при хранении в течение 6 мес.), при влажности 50% — в пределах от 1,08 до 2,03%.

Для выявления коррозионной стойкости гидроплюмбатного вяжущего образцы с молекулярным отношением CaO/PbO_2, равным 1:1, после автоклавирования испытывались на коррозионную стойкость в воде 2,5%-ном растворе $MgSO_4$, 5%-ных растворах Na_2SO_4, NaCl и $MgCl_2$ в строгом соответствии с техническими условиями. Установлено, что после длительного хранения в растворах $MgSO_4$ и Na_2SO_4 прочность образцов значительно повышается (по сравнению с образцами, хранившимися в воде). Это указывает на высокую сульфатостойкость образующихся цементов. И лишь при хранении в растворе NaCl прочность образцов снижается.

ВЫВОДЫ

1. В различных условиях автоклавирования составы из $CaO — PbO_2 — H_2O$ или $BaO — PbO_2 — H_2O$ проявляют сильно выраженные вяжущие свойства, обусловленные взаимодействием гидрата окиси кальция или бария с гидратированной двуокисью свинца.

2. Новообразования имеют кристаллическую структуру.

3. Вяжущие вещества на основе плюмбатов кальция обладают значительной термостойкостью, малой адсорбционной влагоемкостью и высокой коррозионной стойкостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Чемоданов, И. Н. Астафьева, Н. С. Чиковани и др. Изв. вузов МВ и ССО СССР, Строит. и архитект., 1965, № 3.
2. В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян. Термодинамика силикатов. М., Госстройиздат, 1962.
3. А. В. Волженский, К. П. Гайгалас. Изв. вузов МВ и ССО СССР, Строит. и архитект., 1962, № 3.

Т. С. БОЛТУНОВА, Д. И. ЧЕМОДАНОВ

(Томский инженерно-строительный институт)

О ВЯЖУЩИХ СВОЙСТВАХ СИСТЕМЫ $MeO—Al_2O_3—ЭO_2—H_2O$ В УСЛОВИЯХ АВТОКЛАВНОЙ ОБРАБОТКИ

Смеси состава, соответствующего системе $CaO — Al_2O_3 — Fe_2O_3 — SiO_2 — H_2O$ в условиях автоклавной обработки обладают вяжущими свойствами, обусловленными образованием в них соединений типа гидрогранатов [1]. Образование гидрогранатов в условиях гидротермальной обработки портланд-цементов, пуццолановых портланд-цементов, смеси метакаолина, пуццолановых материалов со свободной известью, двухкальциевым и трехкальциевым силикатами, а также при взаимодействии пуццолановых материалов с гидроалюминатами отмечалось в работах ряда авторов [2—4 и др.].

Окись кальция может быть заменена окисью магния. Двуокись кремния — двуокисью свинца, марганца и т. д. Тогда система приобретает более общий вид $MeO — Al_2O_3 — ЭO_2 — H_2O$.

В условиях автоклавной обработки большое число смесей, соответствующих этой системе, должно обладать вяжущими свойствами в результате образования соединений типа кальциевых гидрогранатов.

Методика исследования предусматривала первоначально изучение вяжущих свойств трехкомпонентных систем $MeO — Al_2O_3 — H_2O$ и $MeO — ЭO_2 — H_2O$, а затем четырехкомпонентных типа $MeO — Al_2O_3 — ЭO_2 — H_2O$. Образцы готовились из смесей с различными молекулярными отношениями твердых компонентов и различной влажностью.

После обработки в автоклаве образцы высушивались в сушильном шкафу до постоянного веса при температуре 105° С и подвергались испытанию на сжатие.

От разрушенных образцов отбирались пробы для химического, термографического, рентгенофазового и других анализов.

При исследовании систем типа $CaO — Al_2O_3 — ЭO_2 — H_2O$ изучены вяжущие свойства смесей, в которых $ЭO_2$ это SiO_2 или PbO_2, или MnO_2. В работе использованы гашеная известь активностью 73,4%, чистая окись алюминия и чистые двуокиси свинца и марганца. В качестве силикатного компонента использовался горный хрусталь, предварительно измельченный на щековой дробилке, а затем подвергнутый тонкому помолу на шаровой мельнице и отмытый от примесей соединений железа. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Прочность образцов четырехкомпонентных систем типа $CaO — Al_2O_3 — ЭO_2 — H_2O$ значительно выше прочности образцов трехкомпонентных систем $CaO — Al_2O_3 — H_2O$ и $CaO — ЭO_2 — H_2O$. Предполагается, что это связано с образованием в системах соединений типа гидрогранатов, которые и придают формирующимся структурам твердения более высокую прочность.

Таблица 1

Состав и физико-механические свойства образцов после автоклавной обработки

Состав массы			Физико-механические свойства образцов	
Молекулярные отношения при CaO = 1		влажность, %	объемный вес, кг/м³	предел прочности при сжатии, кг/см²
Al_2O_3	$ЭO_2$			
Система $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$				
1	0	25	1530	265
0,8	0,2	25	1618	355
0,5	0,5	25	1673	423
0,2	0,8	25	1697	338
0	1	20	1621	267
Система $CaO - Al_2O_3 - PbO_2 - H_2O$				
1	0	25	1530	265
0,8	0,2	20	1804	318
0,5	0,5	20	2165	384
0,2	0,8	15	2476	370
0	1	15	2539	291
Система $CaO - Al_2O_3 - MnO_2 - H_2O$				
1	0	25	1530	265
0,8	0,2	25	1598	312
0,5	0,5	30	1601	294
0,2	0,8	30	1621	274
0	1	30	1680	202

Таблица 2

Состав и физико-механические свойства образцов после автоклавной обработки

Состав смеси			Физико-механические свойства образцов	
Молекулярные отношения при MgO = 1		влажность, %	объемный вес, кг/м³	предел прочности при сжатии, кг/см²
Al_2O_3	$ЭO_2$			
Система $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$				
1	0	25	1350	228
0,8	0,2	25	1487	327
0,5	0,5	20	1527	497
0,2	0,8	20	1569	346
0	1	20	1669	280
Система $MgO - Al_2O_3 - PbO_2 - H_2O$				
1	0	25	1350	228
0,8	0,2	20	1624	327
0,5	0,5	20	2139	434
0,2	0,8	15	2327	301
0	1	10	2945	96
Система $MgO - Al_2O_3 - MnO_2 - H_2O$				
1	0	25	1350	228
0,8	0,2	25	1515	364
0,5	0,5	20	1545	324
0,2	0,8	20	1580	278
0	1	20	1611	95

Оптимальными для исследованных систем являются составы со следующими молекулярными отношениями твердых компонентов:

а) в системе $CaO - Al_2O_3 -$ $CaO : Al_2O_3 : ЭO_2$
б) в системе $CaO - Al_2O_3 -$ $SiO_2 - H_2O$ — 1 : 0,5 : 0,5;
в) в системе $CaO - Al_2O_3 -$ $PbO_2 - H_2O$ — 1 : 0,5 : 0,5;
$MnO_2 - H_2O$ — 1 : 0,8 : 0,2.

При исследовании систем типа $MgO - Al_2O_3 - ЭO_2 - H_2O$ изучены смеси, в которых $ЭO_2$ соответствует SiO_2 или PbO_2, или MnO_2 (табл. 2). Окись магния предварительно подвергалась гашению.

Характер изменения прочности в магниевых системах примерно таков же, что и в рассмотренных ранее кальциевых системах. Более высокая прочность образцов четырехкомпонентных систем, вероятно, также связана с образованием соединений типа гидрогранатов.

Влияние продолжительности автоклавной обработки на физико-механические свойства материала в системе $MgO - Al_2O_3 - ЭO_2 - H_2O$ показано на смесях оптимального состава и влажности (табл. 3).

С увеличением продолжительности автоклавной обработки прочность образцов непрерывно возрастает. Рентгенофазовый анализ выполнен на установке УРС-50И для исходных компонентов, трехкомпонентных и четырехкомпонентных смесей до автоклавной обработки и после нее.

По отдельным четырехкомпонентным системам отмечены следующие линии (табл. 4).

Незначительная интенсивность линии свидетельствует о малой кристаллизации соединений типа гидрогранатов.

Термографическим исследованиям подвергались также исходные компоненты, трехкомпонентные и четырехкомпонентные смеси автоклавной обработки и после нее по системам типа $CaO - Al_2O_3 - ЭO_2 - H_2O$. На

Таблица 3

Физико-механические свойства образцов

Продолжительность автоклавной обработки, *ч*	Объемный вес, *кг/м³*	Предел прочности при сжатии, *кг/см²*
Система	$MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$	
2	1404	265
4	1387	402
6	1389	470
8	1527	497
Система	$MgO - Al_2O_3 - PbO_2 - H_2O$	
2	2129	162
4	2200	201
6	2161	153
8	2109	434
Система	$MgO - Al_2O_3 - MnO_2 - H_2O$	
2	1447	199
4	1439	230
6	1449	233
8	1500	364

Таблица 4

Интенсивность линий и межплоскостные расстояния

Система	Интенсивность	
	слабая	очень слабая
	межплоскостные расстояния, Å	
$MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$	1,402 1,384	4,036 1,983
$MgO-Al_2O_3-PbO_2-H_2O$	3,829 2,478	4,258 2,353 2,012 1,994 и т. д.
$MgO-Al_2O_3-MnO_2-H_2O$	4,416 1,524 2,016 1,391 1,931	5,532 4,266 4,171 3,704 и т. д.
$CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$	5,120 3,489 1,737	2,083 1,480
$CaO-Al_2O_3-PbO_2-H_2O$		3,299 2,909 2,433 1,632

термограммах продуктов автоклавного твердения четырехкомпонентной системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ установлено наличие сравнительно небольшого эндотермического эффекта при 770—790° С, которого нет на термограммах исходной смеси и трехкомпонентных систем. Это указывает на образование в системе новых соединений типа кальциевых гидрогранатов.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы вяжущие свойства систем $CaO - Al_2O_3 - ЭO_2 - H_2O$ и $MgO - Al_2O_3 - ЭO_2 - H_2O$. Установлено, что в условиях автоклавной обработки они склонны формировать определенные структуры твердения, обладающие значительной прочностью.

2. Исследовано влияние некоторых технологических факторов (молекулярных отношений исходных компонентов, продолжительности автоклавной обработки) на физико-механические свойства образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Тихонов, П. Г. Шпынова и др. Новая группа вяжущих. Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1958, 2, № 2, 139—148.
2. E. P. Flint, L. C. Wells. Journal of Research of the national Burean of Standards, 27, 1941, 171—180; 26, 1941, 13—33.
3. H. S. Yoder. Journ. of Geology. 58, 1950, 240—248.
4. В. А. Тихонов, В. Г. Клименко. Синтез и исследование гидрограната состава. Ж. прикл. хим., 1962, т. 35.

Д. И. ЧЕМОДАНОВ, И. Н. АСТАФЬЕВА, Н. С. ЧИКОВАНИ, Р. И. ЯНИНА
(Томский инженерно-строительный институт)

О НОВЫХ ВЯЖУЩИХ, ТВЕРДЕЮЩИХ ПО ТИПУ ИЗВЕСТКОВОПУЦЦОЛАНОВЫХ ЦЕМЕНТОВ В УСЛОВИЯХ АВТОКЛАВНОЙ ОБРАБОТКИ

Работами Б. Ф. Журавлева [1, 2] было показано, что целый ряд систем типа $MeO - SiO_2 - H_2O$ обладает вяжущими свойствами. Этот вид твердения им был назван известково-пуццолановым типом твердения.

Нам представлялось, что в условиях автоклавной обработки большое число систем типа $CaO - ЭO_2 - H_2O$, в которых в качестве двуокисей могут быть использованы SnO_2, MnO_2, PbO_2, ZrO_2, GeO_2 и др., будут также обладать вяжущими свойствами. В этих системах следует ожидать образование соединений типа гидросиликатов кальция.

В самом общем виде эти реакции можно выразить уравнением

$$n\mathrm{Ca(OH)_2} + m\mathrm{ЭO_2} + p\mathrm{H_2O} = n\mathrm{CaO}\cdot m\mathrm{ЭO_2}\ (n+p)\ \mathrm{H_2O}.$$

Образующиеся соединения и будут формировать определенные структуры твердения, обладающие известными прочностными характеристиками. Настоящая работа посвящена проверке этих соображений.

Для выявления вяжущих свойств исследуемых систем готовились образцы — цилиндры диаметром и высотой 2,5 *см* с молекулярным отношением $CaO/ЭO_2$, равным 1 : 1, и влажностью 10—12%. Исходные компоненты дозировались по весу и тщательно перемешивались сначала в сухом состоянии, а затем после увлажнения рассчитанным количеством воды, до получения однородной массы. Образцы формовались при удельном давлении 156,8 *кг/см*^{2} и подвергались автоклавной обработке в лабораторных автоклавах, давление в которых регулировалось с помощью контактных манометров и колебалось в пределах 0,01 *ати*.

При автоклавировании был принят следующий режим: подъем давления до 8 *ати* — 1 *ч*, автоклавная обработка при давлении 8 *ати* — 8 *ч*, спуск пара — 45 *мин*. Через сутки после автоклавирования производились физико-механические испытания образцов и отбор проб для химического и рентгеноструктурного анализа продуктов автоклавной обработки.

Результаты определения объемного веса образцов, предела прочности при их сжатии и водопоглощения представлены в табл. 1.

Во всех исследованных системах образцы после автоклавирования обладают значительной прочностью. Это полностью подтверждает наши предположения о вяжущих свойствах систем типа $CaO - ЭO_2 - H_2O$ в условиях автоклавной обработки. По прочностным характеристикам системы, содержащие различные исходные двуокиси, довольно сильно отличаются друг от друга.

В ряду двуокисей PbO_2, MnO_2, TiO_2, SnO_2, ZnO_2, GeO_2 прочность образцов, изготовленных на их основе, довольно резко понижается при

Таблица 1

Исследованная система	Объемный вес, $г/см^3$	Предел прочности при сжатии, $кг/см^2$	Водопоглощение, вес. %
$CaO — PbO_2 — H_2O$	4,57	340	13,70
$CaO — MnO_2 — H_2O$	3,10	329,3	16,00
$CaO — TiO_2 — H_2O$	1,73	171,6	17,50
$CaO — SnO_2 — H_2O$	1,89	95,1	17,30
$CaO — ZrO_2 — H_2O$	1,78	88,7	23,50
$CaO — GeO_2 — H_2O$	1,42	49,4	—

переходе от двуокиси свинца к двуокиси германия. Это, вероятно, объясняется тем, что прочностные характеристики образцов в значительной мере определяются химической природой новых образований и их состоянием.

В продуктах автоклавного твердения определялись содержания свободной окиси кальция, свободных двуокисей и связанной воды. Свободная окись кальция определялась этилово-глицератным методом, связанная вода — общепринятыми методами [3], свободные двуокиси — методами рентгенофазового количественного анализа [4]. Содержание связанной окиси кальция и двуокисей определялось по разностям между общим их содержанием и свободными окисью кальция и двуокисями.

По результатам анализа (табл. 2) производился расчет эмпирических формул образующихся соединений.

Таблица 2

Исследованная система	Содержание связанной окиси кальция, %	Содержание связанной двуокиси металла, %	Содержание связанной воды, %	Эмпирическая формула
$CaO — PbO_2 — H_2O$	13,1	75,3	11,6	$CaO \cdot PbO \cdot 2{,}5H_2O$
$CaO — MnO_2 — H_2O$	16,7	50,2	3,3	$CaO \cdot 3MnO_2 \cdot 1{,}5H_2O$
$CaO — TiO_2 — H_2O$	3,9	7,6	3,9	$CaO \cdot TiO_2 \cdot 3H_2O$
$CaO — SnO_2 — H_2O$	21,2	57,3	21,5	$CaO \cdot SnO_2 \cdot 3H_2O$
$CaO — ZrO_2 — H_2O$	6,6	12,6	4,6	$CaO \cdot ZrO_2 \cdot 2{,}5H_2O$
$CaO — GeO_2 — H_2O$	26,7	29,6	6,4	$CaO \cdot GeO_2 \cdot 0{,}5H_2O$

Исследованные системы довольно сильно отличаются друг от друга по количеству связанной окиси кальция. Различные двуокиси проявляют различную реакционную способность по отношению к гидрату окиси кальция. По этому свойству исследованные двуокиси можно расположить в следующий ряд:

$$PbO_2 > SnO_2 > MnO_2 > GeO_2 > ZrO_2 > TiO_2.$$

Рентгенограммы исходных смесей снимались до и после автоклавирования. Использовалась установка УРС-50И, медное излучение с Ni-фильтром, скорость вращения образца 2° в минуту.

Во всех исследуемых системах, на рентгенограммах продуктов автоклавной обработки появляется целый ряд новых линий различной интенсивности (табл. 3).

Эти данные указывают на то, что в процессе автоклавной обработки исходные компоненты изученных систем химически взаимодействуют друг с другом с образованием соединений, имеющих довольно упорядоченную структуру.

Таблица 3

Система	d, Å	I	Система	d, Å	I	Система	d, Å	I
$CaO - PbO_2 - H_2O$	3,17	о. с.	$CaO - SnO_2 - H_2O$	4,05	о. с.	$CaO - GeO_2 - H_2O$	3,32	о. с.
	3,85	ср.		2,78	о. с.		2,87	о. с.
	2,78	ср.		1,81	о. с.		3,17	с.
	1,82	ср.		4,69	с.		3,66	ср.
	3,52	сл.		1,66	с.		3,02	сл.
	2,99	сл.		4,50	ср.		2,99	сл.
	2,61	сл.		2,45	ср.		2,69	сл.
	2,27	сл.		2,34	ср.		2,34	сл.
	1,59	сл.		5,12	сл.		2,18	сл.
	1,55	сл.		3,18	сл.		1,87	сл.
				2,57	сл.		1,51	сл.
				2,03	сл.		1,50	сл.
				2,01	сл.		1,44	сл.
$CaO - MnO_2 - H_2O$	1,79	сл.		1,56	сл.		5,27	о. сл.
	2,91	о. сл.		1,44	сл.		5,06	о. сл.
	2,40	о. сл.		1,35	сл.		4,76	о. сл.
	2,36	о. сл.		2,71	о. сл.		4,72	о. сл.
	1,86	о. сл.		2,17	о. сл.		3,96	о. сл.
	1,66	о. сл.		1,86	о. сл.		3,81	о. сл.
	1,63	о. сл.		1,50	о. сл.		2,78	о. сл.
	1,48	о. сл.		1,37	о. сл.		2,52	о. сл.
	1,44	о. сл.					2,40	о. сл.
	1,42	о. сл.					1,91	о. сл.
			$CaO - ZnO_2 - H_2O$	3,60	сл.		1,85	о. сл.
$CaO - TiO_2 - H_2O$	2,62	о. сл.		4,04	о. сл.		1,77	о. сл.
	3,58	о. сл.		1,61	о. сл.		1,63	о. сл.
	3,03	о. сл.		1,51	о. сл.		1,60	о. сл.
	2,91	о. сл.					1,48	о. сл.
	2,18	о. сл.					1,47	о. сл.
	2,12	о. сл.					1,46	о. сл.
							1,30	о. сл.
							1,38	о. сл.
							1,35	о. сл.

Механизм реакции в системах $CaO - ЭO_2 - H_2O$ пока изучен недостаточно. Нам представляется, что в условиях автоклавной обработки протекают следующие процессы.

Гидрат окиси кальция сначала подвергается растворению, протекающему с диффузионным контролем, и участвует в реакциях в растворенном состоянии.

Двуокиси, вероятно, сначала подвергаются гидратации с образованием соответствующих гидратов, которые, обладая растворимостью, переходят в растворенное состояние. Надо полагать, что процесс гидратации двуокисей является типичным топохимическим процессом.

Гидрат окиси кальция и гидратированные двуокиси в растворенном состоянии взаимодействуют друг с другом с образованием соединений типа гидросиликатов кальция. Не исключена возможность, что эти реакции являются типичными реакциями поликонденсации, протекающими с образованием высокомолекулярных соединений.

Формирование определенных структур твердения, вероятно, и следует рассматривать как результат образования высокомолекулярных соединений, при котором возникают полимерные каркасы, подобные кристаллизационным структурам, образующимся при гидратационном твердении мономинеральных вяжущих веществ, эти-то полимерные каркасы и формируют структуры твердения.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что вяжущие свойства характерны не только для системы $CaO — SiO_2 — H_2O$, они присущи и ряду других однотипных систем.

2. Высказано предположение о механизме реакции в системах $CaO — ЭO_2 — H_2O$, протекающих в условиях автоклавной обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Журавлев. Химия вяжущих веществ. Л.— М., Госхимиздат, 1951.
2. В. Ф. Журавлев. Силикаты, станнаты и германаты кальция, их состав и вяжущие свойства. Тр. сессии ВНИТО о дост. науки в обл. силикатов. М., Промстройиздат, 1949.
3. Ю. М. Бутт. Метод определения связанной воды.— Ж. прикл. хим., 1949, т. 22, вып. 3.
4. Д. М. Хейкер, Л. С. Зевин. Рентгеновская дифрактометрия. М., 1963.

П. П. СТУПАЧЕНКО

(Дальневосточный политехнический институт, г. Владивосток)

НОВЫЕ ВИДЫ БЕСКЛИНКЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ И АВТОКЛАВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ИЗМЕНЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОД ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

Комплексное использование многих видов горных пород имеет важное практическое значение для предприятий строительной индустрии, а также горнодобывающей и перерабатывающей промышленности. Для отдаленных экономических районов Дальнего Востока остро стоит вопрос о запасах активных добавок для производства цемента, а также об использовании промышленных отходов некоторых горных пород, количество которых быстро растет.

В последние годы кафедрой и отраслевой научно-исследовательской лабораторией строительных материалов ДВПИ проводятся обширные поисковые исследования вяжущих свойств многих видов горных пород Дальнего Востока и отходов горнодобывающих предприятий, а для некоторых из них детальные технологические и заводские исследования с экономическими обоснованиями.

В настоящее время изучено около 50 разновидностей измененных горных пород (часть результатов исследований опубликована).

Как показали опыты, особый практический и теоретический интерес с точки зрения получения бесклинкерных вяжущих представляют гидротермально измененные породы, которые широко распространены на Дальнем Востоке.

Гидротермальные процессы в поверхностных слоях земной коры вызывают значительные качественные изменения первичных эффузивных и осадочных горных пород, изменяют их химический и фазовый состав и приводят к появлению новых свойств.

Решающую роль здесь играют не только температура и давление, но и гидротермальные растворы, генезис которых широко освещен в специальной литературе. Наличие вяжущих свойств у некоторых видов гидротермально измененных пород, в первую очередь, объясняется сложным физико-химическим процессом появления в первичных породах соединений и окислов кремния, кальция, магния, алюминия и др.

Существенную роль в проявлении этих свойств породами может иметь наличие природных гидросиликатов. Распознавание их несколько затруднено вследствие сходства петрографической и рентгенографической характеристик их с глинистыми минералами. Еще труднее оценить их количественно.

По данным наших исследований, многие гидротермально измененные горные породы, не содержащие повышенного количества окиси кальция и магния, обладают достаточно высокой активностью по поглощению извести и содержат значительное количество активного кремнезема. Такие

формы кремнезема в аморфном виде чаще всего характерны для вулканических стекол, грейзенов, вторичных серицитовых и пирофиллитовых кварцитов, пироксенитов, серпентинитов и гипсо-кремнеземистых пород.

Для вулканических стекол и некоторых видов базальтов, андезито-базальтов и порфиритов решающую роль в проявлении вяжущих свойств имеет стекловидная структура.

Для пород с низким содержанием окиси кальция и магния положительным катализирующим фактором является введение небольшого количества негашеной извести (5—10% к весу вяжущего). Окись кальция способствует установлению оптимального повышенного значения pH, необходимого для интенсивного процесса твердения, и восполняет недостаточность известкового компонента для образования цементирующих гидросиликатов.

На основании многочисленных экспериментальных данных по исследованию измельченных горных пород в условиях автоклавной обработки оказалось возможным **вывести приближенную характеристику — коэффициент автоклавной активности.** Физический смысл этого коэффициента предопределяется количеством и качеством цементирующих новообразований при стандартном режиме запаривания (8 *ати* — 8 *ч*).

В общем виде коэффициент автоклавной активности ($K_а$) может быть выражен зависимостью

$$K_а = \frac{R_{ба}}{A_{вяж}\left(\frac{Вяж}{В} - m\right)},$$

где $R_{ба}$ — прочность автоклавного материала (бетона) при стандартном запаривании;

$A_{вяж}$ — активность вяжущего по CaO, %;

m — коэффициент, учитывающий вид заполнителя;

$\frac{Вяж}{В}$ — весовое вяжущеводное отношение.

Опыты В показывают, что коэффициент m, если в качестве заполнителя взят песок, равен примерно 1,5, а при заполнителе — вулканическом шлаке или туфе — 0,63—0,65.

По характеристикам прочности при сжатии стандартных образцов — кубов — может быть приближенно вычислен коэффициент активности пород. Установлено, что предложенная зависимость справедлива при значениях $A_{вяж}$ в пределах 7—35%. В табл. 1 и 2 приводятся данные по объединенным генетическим группам, исследованных горных пород Дальнего Востока.

Химический состав исследованных пород Дальнего Востока колеблется в широких пределах. Большинство пород имеет невысокое содержание окисей кальция и магния и их вяжущие свойства проявляются только за счет активных фаз силикатов, алюминатов и ферритов. Небольшой процент добавки к ним окиси кальция еще более увеличивает интенсивность проявления вяжущих свойств (№ 2, 4, 5, 7, 8, 9, 12, 18). Остальные породы (№ 1, 3, 6, 10, 11, 13—17) содержат повышенное количество окиси кальция и магния и после обжига дают вяжущее достаточно высокой активности. Их активность тем выше, чем больше содержится указанных окислов. Исключение составляют лишь алунитизированные и гипсо-кремнеземистые породы, которые содержат значительное количество SO_3.

Абсолютное большинство пород, проявляющих вяжущие свойства в необожженном и обожженном состоянии, имеют модуль основности ниже 0,7 и индекс активности в пределах 2,5—5,5. Величина гидравлического

Таблица 1

Химический состав некоторых гидротермально измененных пород (в %)

№ групп	Наименование пород	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	П.п.п.
1	Приморский диорит	58,80	17,70	2,50	7,71	2,89	Нет	8,16
2	» андезит	66,04	21,59	2,81	2,67	1,81	»	2,3
3	» песчаник	56,8	21,51	2,89	14,54	1,22	»	2,48
4	» липорит	70,76	16,66	1,34	1,78	1,44	»	5,36
5	Камчатский порфирит	50,08	21,89	7,51	8,6	5,79	»	3,70
6	Приморские спессариты . . .	47,64	18,76	12,04	10,04	8,98	»	0,56
7	Приморские вулканические стекла (6 разновидностей)							
	от	69,56	11,15	1,05	0,83	0,00	»	6,44
	до	71,72	13,73	1,47	1,95	1,44	»	8,98
8	Приморские вторичные кварциты (диаспоровые, алунитовые, андалузитовые, пирофиллитовые, серицитовые, каолинит-пирофилитовые и др. (12 разновидностей)							
	от	60,80	12,99	0,84	0,00	0,00	0,00	4,16
	до	77,64	18,93	9,50	0,54	1,81	5,48	9,26
9	Приморские грейзены (флюориттопазовые и слюдисто-кварцевые)							
	от	60,6	21,99	0,21	3,34	0,87	Нет	3,10
	до	63,32	25,56	0,84	3,60	1,84		5,84
10	Приморские пироксениты (4 разновидности)							
	от	40,56	8,62	11,68	6,02	2,06	0,41	1,80
	до	43,64	13,80	21,2	19,18	8,76	1,3	5,24
11	Приморские серпентиниты (3 разновидности)							
	от	40,28	2,66	9,60	2,10	6,84	0,48	9,94
	до	49,32	7,70	10,24	7,00	27,98	0,55	12,46
12	Приморские и Хабаровские алунитовые породы (4 разновидности)							
	от	52,52	15,12	0,16	0,00	0,00	8,36	5,72
	до	58,32	21,85	0,24		0,04	14,74	7,20
13	Камчатские гипсо-кремнеземистые породы (2 разновидности)							
	от	40,08	15,12	5,13	7,70	0,63	8,78	1,54
	до	54,00	17,62	8,95	8,92	2,28	18,55	6,26
14	Приморские окварцованные известняки (3 разновидности)							
	от	5,32	1,37	0,67	44,94	1,37		35,84
	до	9,48	3,85	3,15	51,05	1,66	Нет	40,90
15	Камчатские карбонатно-кремнеземистые породы (6 разновидностей)							
	от	6,76	1,76	0,35	24,6	1,32	0,25	21,88
	до	49,28	5,25	1,24	48,5	1,80	0,94	37,54
16	Отходы (хвосты) переработки флюоритовых пород	41,84	20,74	1,26	11,16	3,67	Нет	10,23
17	Хвосты горнохим. комбината							
	от	40,32	5,94	9,66	25,84	0,21	0,13	3,14
	до	40,12	11,27	14,36	28,36	1,23	1,43	9,08
18	Хвосты горнообогатительного комбината	63,48	11,1	11,3	1,68	3,21	1,29	3,24

Таблица 2

Характеристики активности некоторых гидротермально измененных пород

№ групп	Наименование пород	CaO (поглощенное), %	Химич. активная SiO_2, %	Модуль основности	Индекс активности	Приближ. значение K_a	
						I	II
1	Приморский диорит	16,30	Не опр.	0,14	3,322	6,9	6,0
2	» андезит	21,16	»	0,053	3,059	3,0	12,3
3	» песчанник	25,47	»	0,201	2,64	4,2	2,3
4	» липорит	127,72	»	0,036	4,247	—	6,8
5	Камчатский порфирит	41,99	»	0,20	2,29		2,5
6	Приморский спессартит . . .	19,34	2,10	0,286	0,286		3,6—7,2
7	Приморские вулканические стекла (6 разновидностей)						
	от	96,82	8,12	0,016	5,617		5,0
	до	164,57	14,48	0,028	6,238		12,0
8	Приморские вторичные кварциты (12 разновидн.)						
	от	8,53	0,87	0,002	3,391		5,1
	до	86,24	6,3	0,022	5,582		2,3
9	Приморские грейзены						
	от	28,04	2,14	0,044	2,370		10,0
	до	29,20	4,05	0,063	2,879		13,0
10	Приморские пироксениты (4 разновидн.)						
	от	27,3	5,3	0,165	4,028		10,2
	до	40,0	8,2	0,173	4,732		15,2
11	Приморские серпентиниты (3 разновидн.)						
	от	95,0	18,1	0,210	6,14		4,2
	до	100,0	19,0	0,218	15,6		15,8
12	Приморские и хабаровские алунитовые породы (4 разновидн.)						
	от	33,02	Не опр.	0,001	2,583		6,0
	до	76,0			2,640		8,1
13	Камчатские гипсо-кремнеземистые породы (2 разновидн.)						
	от	103,62	19,4	0,151	2,6		4,1
	до	105,12	23,3	0,156	3,06		7,6
14	Приморские окварцованные известняки (3 разновидн.)						
	от	25,69	Не опр.	3,50	2,462	20,0	6,2
	до	27,17		7,835	3,883		
15	Камчатские карбонатно-кремнеземистые породы (6 разновидн.)						
	от	4,11	0,20	0,15	1,28	30,0	6,3
	до	10,00	0,35	4,16	15,25		
16	Отходы (хвосты) переработки флюоритовых пород	84,82	3,02	0,236	2,012		4,1
17	Хвосты горнохимического комбината						
	от	—	2,48	0,455	3,93		
	до			0,536	7,80	13,1	4,2
18	Хвосты горнообогатительного комбината	20,2	1,95	0,065	5,718		5,5

Примечание. значения K_a — I — получены для автоклавной активности вяжущего без добавки извести, K_a — II — с добавкой извести и с заполнителем — песком. Для окварцованных известняков и карбонатно-кремнеземистых пород известь не вводится.

модуля имеет колебания от 0,006 до 8,920 и не характерна для исследованных пород.

По поглощению окиси кальция все породы показали активность, но в разной степени. Липариты, вулканические стекла, некоторые разновидности вторичных кварцитов, серпентиниты, гипсокремнеземистые породы и хвосты флюоритовых руд можно отнести к высокоактивным породам, пригодным в качестве гидравлической добавки к цементам. Их пригодность проверена соответствующими лабораторными испытаниями.

Показатель активности пород по CaO не определяет их вяжущих свойств, что многократно проверено нашими исследованиями. Значительно надежнее оценивать интенсивность проявления вяжущих свойств коэффициентом автоклавной активности. Вяжущее из горной породы можно считать автоклавноактивным (без добавки извести), если K_a имеет значение более 3. В случае смешанного вяжущего (с добавкой извести и заполнителем — песком) этот коэффициент должен быть более 5.

Лабораторно-технологические испытания исследованных горных пород показали возможность получения из них разнообразных вяжущих веществ и материалов на их основе.

Так, из обожженных карбонатно-кремнеземистых, гипсо-кремнеземистых пород, окварцованных известняков, алунитизированных и некоторых других пород без добавок извести получены воздушные и гидравлические вяжущие марок 25—75, из гипсо-кремнеземистых и алунитизированных пород — вяжущие типа гипсового. Добавки извести в количестве 10—15% к большинству видов обожженных при 750—950° С исследованных пород позволяют получить смешанные цементы (диоритовые, спессартитовые, алунитовые, грейзеновые и т. д.) до марки «250».

Наибольший интерес представляет получение автоклавноактивных вяжущих и изделий на их основе. В табл. 3 приведены некоторые данные исследований автоклавной активности обожженных и необожженных пород без добавки (из 100% вяжущего) и с небольшой добавкой извести и с заполнителем — песком. Испытание проводились на вибрированных образцах-балочках и кубиках размером 7×7×7 *см*.

Наибольшую автоклавную активность в обожженном и размолотом состоянии без добавок извести показали карбонатно-кремнеземистые породы (предел прочности при сжатии 600 *кг/см*^{2} и более), окварцованные известняки, грейзены и хвосты горнообогатительного комбината. Однако и все другие породы с добавкой извести в количестве 5—15% в смеси с заполнителем — песком или без него также показали возможность эффективного применения таких смешанных вяжущих для получения автоклавных вибрированных материалов достаточно высокого качества. При этом наибольшую активность показали хвосты горнообогатительного комбината и грейзены, которые также являются рудосопровождающими отвальными породами. Из варианта пород в виде смешанного вяжущего выпадают карбонатно-кремнеземистые породы и окварцованные известняки, в которых после обжига уже содержится значительное количество свободной CaO.

Петрографические, электронномикроскопические, термографические и рентгенографические исследования позволили выявить фазовый состав горных пород, его изменения в процессе обжига, характер и структуру цементирующих новообразований при твердении вяжущих.

В качестве примера приводятся данные таких исследований для 1, 4, 6, 9, 12 и 13 групп пород и вяжущих на их основе, твердевших без заполнителей в автоклаве (рис. 1, 2).

В диорите (рис. 1, кривая *1*) присутствуют хлорит, карбонаты, мусковит (термоэффект при 600—830°) и серицит (эффект при 900—910°).

Таблица 3

Составы и прочность автоклавных материалов

№ группы	Наименование пород	Состав, % по весу				Предел прочности при сжатии, кг/см²
		порода необожженная	порода обожженная	известь	песок	
	Вяжущие из обожженных пород без добавки извести					
1	Приморский диорит	—	100	—	—	83
2	» андезит	—	100	—	—	20
3	» песчаник	—	100	—	—	41
14	Приморские окварцован. известняки	—	15—30	—	85—70	190—340
15	Камчатские карбонатно-кремнеземистые породы	—	100	—	—	690
17	Хвосты горнохимическ. комбината	—	20—40	—	80—60	350—620
		—	100	—	—	260
	Вяжущие из необожженных пород с добавкой извести					
1	Приморский диорит	32	—	8	60	178
6	» спессартит	34	—	6	60	175
7	» вулканич. стекла (6 разновидн.)	34—30	—	6—10	60	130—296
8	Приморские вторичные кварциты (12 разновидн.) . . .	30—32	—	10—8	60	136—218
9	Приморские грейзены (2 разновидн.)	30	—	10	60	251—364
13	Камчатские гипсо-кремнезем. породы	85	—	15	60	127
18	Хвосты горнообогат. комбината	32	—	8	60	175
	Вяжущие из обожженной породы с добавкой извести					
1	Приморский диорит	—	30	10	60	208
2	» андезит	—	30	15	55	196
3	» песчаник	—	30	15	55	110
4	» липорит	—	85	15	—	242
5	Камчатский порфирит	—	30	15	55	120
6	Приморские спессартиты . . .	—	30	10	60	122
7	Приморские вулканич. стекла (6 разновидн.)	—	30	10	60	107—186
8	Приморские вторичные кварциты (12 разновидн.)	—	30	10	60	115—200
9	Приморские гнейзены (2 разновидн.)	—	30	10	60	316—336
10	Приморские пироксениты (4 разновидн.)	—	17,5	7,5	75	116
11	Приморские серпентиниты (3 разновидн.)	—	20	5	75	181
12	Приморские алунитовые породы	—	35	15	50	190
13	Камчатские гипсо-кремнеземистые породы	—	85—90	15—10	—	100—187
15	Камчатские карбонатно-кремнеземистые породы	—	27	7	66	149
16	Хвосты переработки флюоритовых пород	—	20	5	75	110
18	Хвосты горнообогатит. комбината	—	30	10	60	267

Алунитизированная порода (кривая *3*) содержит ярозит, алунит (дегидратация при 540°, разложение при 790°) и плагиоклаз, который частично замещен мусковитом и кальцитом. В гипсо-кремнеземистой породе (кривая *5*) кальцитом и гипсом замещены роговая обманка и плагиоклаз. Эндотермические эффекты при 110 и 160° показывают присутствие

двуводного гипса, при 605° — глинистого минерала типа каолинита, при 800° — кальцита и т. д.

Сопоставление данных петрографического, термического и рентгенофазового анализов указанных выше и других изученных пород выявило присутствие в них активных форм кремнезема (опал, халцедон и др.), активизирующихся при обжиге алюминатных соединений (топаз, серидит, грейзен и др.) и частично природных гидросиликатов.

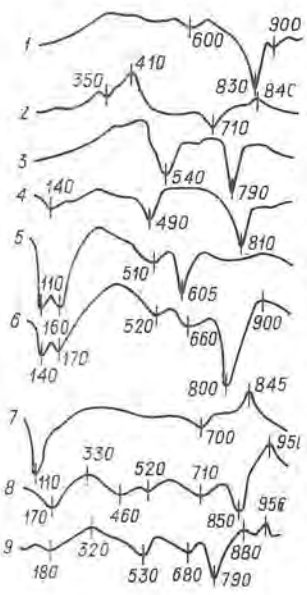


Рис. 1. Термограмма измененных горных пород и вяжущих на их основе при автоклавном твердении:

1 — диорит; *2* — диоритовое вяжущее без добавок; *3* — алунитизированная порода; *4* — алунитизированное вяжущее с добавкой известняка при обжиге; *5* — гипсо-кремнеземистая порода; вяжущее с добавкой извести; *6* — гипсо-кремнеземистое; *7* — липоритовое; *8* — спесартитовое; *9* — грейзеновое.

В затвердевшем вяжущем из диорита в процессе автоклавного твердения образуются цементирующие гелеобразные массы и мелкокристаллические сростки, которые состоят из низкоосновных гидросиликатов кальция, вероятно, группы CSH (B), тоберморита (кривая *2*, термоэффект при 840°), что подтверждается рентгенограммой (рис. 2, кривая *1*, основные линии 1,15; 3,07; 2,96; 2,80; 1,84 Å). В состав цементирующей массы входят также вторичные кристаллы кальцита (термоэффект при 710°, основные линии 3,86; 3,07; 1,92; 1,87 Å). Термоэффекты при 350—410°, видимо, связаны с образованием алюминатных и ферритных фаз.

В состав цементирующих новообразований алунитового вяжущего (рис. 1, кривая *4* и рис. 2, кривая *2*) входят также низкоосновные гидросиликаты $C_4S_5H_5$ (экзотермический эффект при 810°, основные линии 3,07; 2,97; 1,84 Å и др.), вторичный кальцит и гидроокись кальция. Отмечается наличие гидрогранатов, вероятно, за счет свободного Al_2O_3 и частично освобожденного при обжиге SiO_2.

Исходя из данных петрографии, термограммы (рис. 1, кривая *6*) и рентгенофазового анализа, можно судить, что цементирующая масса затвердевшего гипсо-кремнеземистого вяжущего состоит из кристаллов гипса (термоэффекты при 140—170°), гидрата окиси кальция (520°), высокоосновных (термоэффект при 520°) и низкоосновных (900°) гидросиликатов кальция. Высокоосновный гидросиликат следует отнести к типу C_2SH(A) (основные линии 3,65; 3,52; 3,29; 1,768 Å), а низкоосновный к типу CSH (B).

Цементирующая масса липоритового вяжущего состоит главным образом из непрозрачной гелеобразной массы бурого цвета. Термические эффекты (рис. 1, кривая 7) указывают на наличие гидросиликата типа CSH (B), что подтверждается рентгенограммой (линии 3,04; 1,833 Å и др.).

В спессартитовом вяжущем при автоклавном твердении цементирующая масса имеет сложный состав: алюминатные и алюмоферритные соединения (рис. 1, кривая *8*), термоэффекты при 170—330°), гидроокиси кальция и магния (термоэффекты при 460 и 520°), кальцит (850°) и высокоосновные гидросиликаты типа C_2SH(A) или C_2SH(C) — эндоэффект при 710°.

В составе гидратированного грейзенового вяжущего отмечено значительное количество высокоосновных гидросиликатов типа $C_2SH(A)$ и $C_2SH(C)$ (эндоэффекты при 530, 680 и 790°), присутствие гидросиликата типа CSH (B) (экзоэффект при 880°), а также гидроалюминатных и алюмоферритных соединений, активизирующихся при обжиге (эндоэффекты при 180—320°).

Состав твердеющих вяжущих из других видов измененных пород подобен описанным выше. Различие заключается главным образом в основности гидросиликатов. Агрегаты гидросиликатов кальция часто можно просмотреть в обычном и электронном микроскопе.

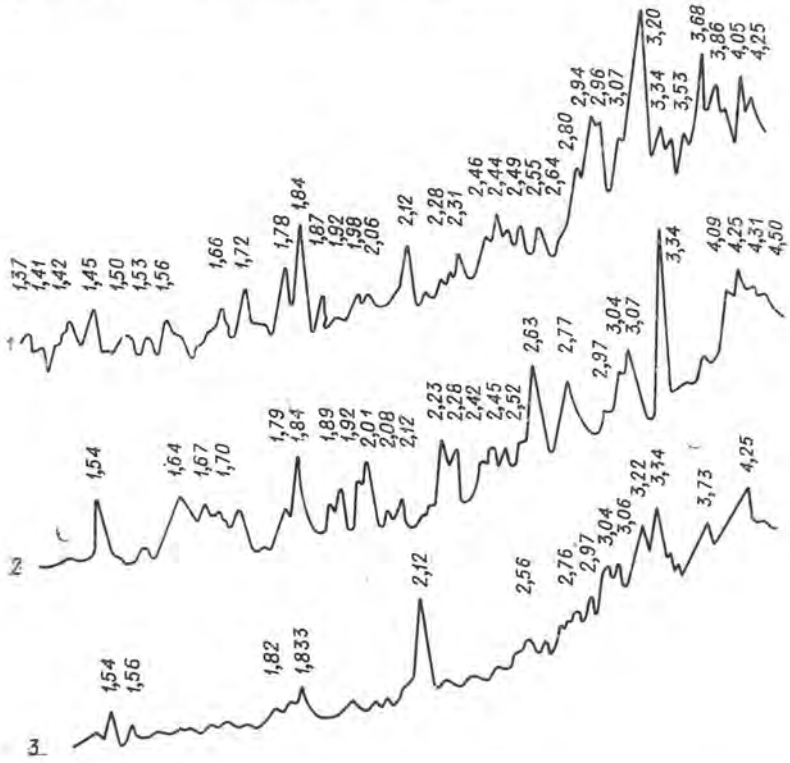


Рис. 2. Рентгенограммы затвердевших в автоклаве вяжущих:

1 — диоритовое без добавки; *2* — алунитовое с добавкой известняка при обжиге; *3* — липаритовое с добавкой извести.

В целом характер и структура цементирующих новообразований новых видов вяжущих во многом сходны с обычными силикатными материалами автоклавного твердения.

Кроме лабораторных испытаний горных пород на вяжущие свойства для некоторых из них, наиболее перспективных к практическому применению, проведены или продолжаются детальные технологические исследования возможности производства из этих вяжущих разнообразных строительных материалов, проверяются их свойства.

Так, на основе вяжущего из карбонатно-кремнеземистых пород Камчатки получен кирпич типа силикатного марок «200» — «300»; пено- и газокарбонатные бетоны марок «25» — «250», легкие и тяжелые бетоны обычного пропаривания марок «75» — «150», автоклавные легкие бетоны до марки «500», мелкозернистые песчаные бетоны марок «300» — «600»,

бетоны на крупном заполнителе марок «200» — «500», микропористый бетон марок «100» — «250», цветные облицовочные изделия, карбонатная и гидравлическая известь.

Проведены заводские испытания по получению извести и опытной партии крупных стеновых блоков, плит, армированных балок и других изделий из карбонатно-кремнеземистых пород.

Морозостойкость, водопоглощение, коррозийная стойкость, воздухо- и водостойкость, изменение свойств во времени, расчетно-конструктивные и деформативные характеристики у всех этих материалов оказались положительными. Для различных видов материалов на основе карбонатно-кремнеземистого вяжущего обработаны оптимальные технологические параметры.

Институтом ПромстройНИИПроект выполнены технико-экономические обоснования, которые показали, что производство и применение на Камчатке карбонатно-кремнеземистого вяжущего взамен привозного цемента только для г. Петропавловска-на-Камчатке в работе одного домостроительного комбината даст годовую экономию в 3,5 млн. руб. в год.

Лабораторными опытами изучена возможность получения многих видов материалов из пироксенитового вяжущего, а также применение в качестве гидравлических добавок пироксенитов, липаритов, гипсо-кремнеземистых пород, серпентинитов и др.

Для гипсо-кремнеземистых, алунитизированных вяжущих и отходов одного из горнохимических комбинатов изучена возможность применения их не только в качестве заменителя привозного обычного строительного гипса, но и взамен гипсового камня при производстве цемента на заводах Дальнего Востока.

В этом направлении отходы горнохимического комбината успешно прошли заводские испытания на Спасском цементном заводе, и показали высокую технико-экономическую эффективность их применения.

ВЫВОДЫ

1. Исследования некоторых гидротермально-измененных горных пород Дальнего Востока показали, что в естественном состоянии они обладают природной активностью и способны проявлять вяжущие свойства. Низкотемпературный обжиг пород (700—950°) значительно усиливает эффект проявления этих свойств, самостоятельно и с добавкой извести.

2. Изучены причины проявления вяжущих свойств измененными породами.

3. Из гидротермально измененных пород получено большое количество разнообразных новых индивидуальных и смешанных с добавкой извести вяжущих, в том числе высококачественных автоклавных.

4. На основе перспективных к применению в ближайшие годы вяжущих разработана технология получения многих видов материалов и особенно эффективных автоклавных изделий, изучены их свойства.

Проведен ряд заводских испытаний и технико-экономических обоснований целесообразности применения новых вяжущих материалов.

5. Исследование вяжущих свойств измененных пород Дальнего Востока выявляет новые сырьевые ресурсы для производства качественных бесклинкерных вяжущих и, в том числе, возможности рационального и эффективного использования отходов горнодобывающей, перерабатывающей промышленности и отвалов рудосопровождающих пород.

П. П. СТУПАЧЕНКО, Н. Н. ЖАРКОВА

(Дальневосточный политехнический институт, г. Владивосток)

ОКВАРЦОВАННЫЕ ИЗВЕСТНЯКИ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА — СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЯЖУЩИХ И АВТОКЛАВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Известно, что вяжущим в автоклавном бетоне является тонкоизмельченная известково-кремнеземистая смесь. Для производства извести применяются чистые известняки с содержанием карбонатов не менее 80%.

Наши исследования, проводимые в отраслевой научно-исследовательской лаборатории строительных материалов Дальневосточного политехнического института, показали, что успешно использоваться в качестве сырья могут известняки с количеством кремнезема более 20% и кремнистые породы с окисью кальция более 15—20%, поскольку они содержат готовую, природную смесь компонентов вяжущего — известь и кремнезем. В Приморье и Хабаровском крае эти породы представлены окварцованными известняками, на Камчатке — карбонатно-кремнеземистыми породами. Карбонатно-кремнеземистые породы Камчатки состоят в основном из пелитоморфных зерен кальцита с неравномерно распределенной примесью опала. В породе встречаются частицы глины, кварца, роговой обманки, аморфный глинозем.

Таблица 1

Породы	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	П.п.п.
Карбонатно-кремнеземистая	16,0—40,3	15,0—42,7	1,3—1,9	1,8—3,1	0,5—1,2	0,3—0,9	21,2—37,5
Окварцованный известняк	18,0—20,0	40,0	1,44	4,95	6,25	—	29,93

Удельный вес породы 2,8—2,9 *г/см*^{3}, объемный вес 2,7—2,8 *г/см*^{3}, пористость незначительна, прочность при сжатии — 500—900 *кг/см*^{2}.

Приморские известняки состоят из мелкокристаллического и пелитоморфного кальцита, кварца, присутствуют также глинистые примеси.

В качестве примера в табл. 1 приводится химический состав карбонатно-кремнеземистых пород Камчатки и окварцованных известняков месторождения Приморского края.

Наиболее детально исследовано месторождение карбонатно-кремнеземистых пород Камчатки, где выделены массивные участки с запасом в несколько сот миллионов тонн, пригодные для открытой разработки. Около 91% исследованных проб имеют содержание CaO от 15—40%. Как показали дальнейшие исследования, на основе этих пород могут быть получены высокопрочные бетоны автоклавного твердения и дру-

гие материалы. Около 25% исследованных проб имеют значительное содержание CaO от 35 до 40% (68—72% в пересчете на $CaCO_3$). Такие разновидности пород позволяют получать гидравлическую известь и известь типа карбонатной.

Оптимальная температура обжига исследуемых пород — 950—1000° С. Это подтверждено промышленным обжигом технологической пробы карбонатно-кремнеземистых пород Камчатки на известковом заводе в г. Спасске.

В процессе обжига наряду с декарбонизацией происходит связывание окиси кальция с кремнеземом и окислами алюминия и железа. Об этом свидетельствуют данные о связанной окиси кальция (от 10 до 12%) и наличие растворимого кремнезема в вяжущем от 0,5 до 3% (количество растворимого кремнезема в естественной породе 0,2%). Ряд исследователей [1—3] считает, что при обжиге известняков взаимодействие между кремнеземом и окисью кальция начинается при температуре 800° С и приводит к образованию β-C_2S, а окислы алюминия и железа полностью связываются в алюмоферрит кальция (C_6A_2F). Исходя из этих положений, можно считать, что при обжиге карбонатно-кремнеземистой породы образуется 14—17% двухкальциевого силиката и алюмоферритной фазы, способных к самостоятельному твердению. Эти фазы связывают около 10% CaO.

При обжиге породы в промышленных печах в зонах повышенных температур (1100—1200° С) будет образовываться β-C_2S в значительно больших количествах [4].

Таким образом, вяжущее на основе карбонатно-кремнеземистой породы, кроме компонентов CaO — SiO_2, содержит фазы β-C_2S и C_6A_2F, способные к самостоятельному твердению.

Термический и рентгеноструктурный анализы подтверждают приведенный фазовый состав вяжущего. На рис. 1 (кривые *1* и *2*) представлены термограммы исходной породы и вяжущего, полученного путем обжига породы при 950° С.

Эндоэффекты при 150 и 300° (кривая *2*) свидетельствуют о наличии алюмоферрита кальция, эффекты при 440 и 850° вызваны разложением гидрата окиси кальция и карбоната кальция.

Рентгеноструктурный анализ имеет интенсивные линии CaO (2,77; 2,40; 1,70 Å), совпадающие с линиями β-C_2S. Однако о присутствии β-C_2S может свидетельствовать наличие линий 3,03; 2,15; 1,80 Å.

Использованные окварцованные известняки Приморья по термическому и рентгеноструктурному анализу имеют фазовый состав, аналогичный карбонатно-кремнеземистой породе.

Наличие в породах достаточно высокого содержания окиси кальция в свободном виде и кремнезема в различных формах, а также образование в процессе обжига силикатов, алюминатов и ферритов кальция, способных при тепловом воздействии, особенно в автоклаве, к интенсивному твердению, позволяют оценить карбонатно-кремнеземистые породы и подобные им окварцованные известняки как новый вид эффективного сырья для производства бесклинкерных вяжущих материалов цементов.

Об эффективности сырья с подобным фазовым составом свидетельствуют работы многих авторов [5, 6 и др.].

Сравнительную оценку вяжущего автоклавного твердения по эффективности и целесообразности его применения рекомендуется производить по «Инструктивным указаниям по выбору вяжущих для бетонов автоклавного твердения» [7].

На рис. 2 показана прочность карбонатно-кремнеземистого вяжущего при сжатии и изгибе, балочек 4×4×16 *см* из пластичных растворов

1 : 3 на вольском песке. Для сравнения приведена прочность портландцемента в образцах из пластичных растворов по ГОСТу 10178—62. На этом же рисунке совмещен график, показывающий зависимость прочности образцов на карбонатно-кремнеземистом вяжущем от содержания в нем активной CaO.

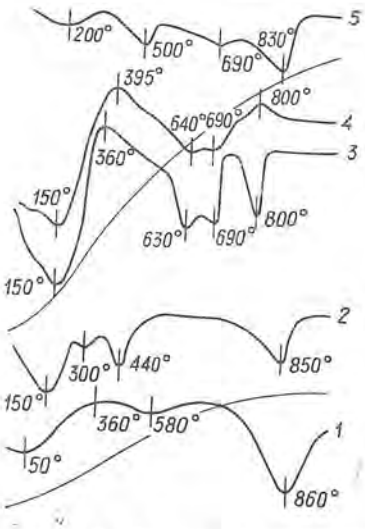


Рис. 1. Кривые термического анализа:

1 — естественная карбонатно-кремнеземистая порода; *2* — то же, обожженная при 950° С (вяжущее); *3* — бетон на основе вяжущего из карбонатно-кремнеземистой породы, запарен при 8 *ат*; состав 100% вяжущего; *4* — то же, состав бетона 30% вяжущего, 70% песка; *5* — бетона на основе вяжущего из окварцованного известняка, запарен при 8 *ати*.

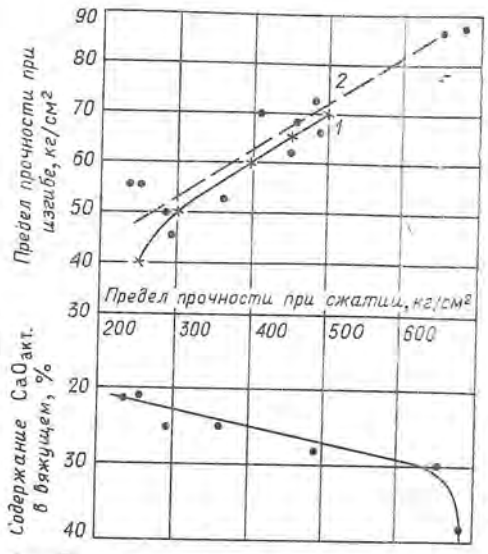


Рис. 2. Зависимость прочности карбонатно-кремнеземистого вяжущего при сжатии и изгибе от содержания $CaO_{акт}$ в вяжущем. Образцы — балочки $4 \times 4 \times 16$ *см* состав — вяжущее : вольский песок 1 : 3 (пластичной консистенции):

1 — нормативная кривая для портланд-цемента (по ГОСТу 10178—62); *2* — опытная линия для карбонатно-кремнеземистого вяжущего.

Из рис. 2 следует, что на карбонатно-кремнеземистом вяжущем можно получать прочность, соответствующую высокомарочному портланд-цементу, а при оптимальном содержании в вяжущем (30—37%) прочность достигает 650—700 *кГ/см* .

Сроки схватывания исследуемого вяжущего находятся в пределах требований «Инструктивных указаний»: начало схватывания 28—40 *мин.* конец схватывания 6—9 *час.* Все образцы на карбонатно-кремнеземистом вяжущем выдержали опытную проверку на равномерность изменения объема.

Основным цементирующим веществом в автоклавных бетонах являются гидросиликаты типа $C_2SH(A)$ (или C_2SH_2), CSH(B) и тоберморит $C_4S_5H_5(5)$.

Микроскопические, термические и рентгеноструктурные исследования образцов бетона на карбонатно-кремнеземистом вяжущем, запаренных при давлении пара 8 *ати,* указывают на образование тех же видов гидросиликатов.

На рис. 1 (кривые *3* и *4*) приведены термограммы образцов исследуемого бетона двух составов: бетон из чистого вяжущего (активность смеси 21%) и бетон с расходом вяжущего 30 и песка-заполнителя 70% (активность смеси 9%).

Обе термограммы имеют ряд одинаковых эффектов: эндоэффект 140—150 и экзоэффект 360—395° С соответствуют обезвоживанию и кристаллизации алюминатов и ферритов кальция; эндоэффекты 630—640 и 690° С — дегидратации высокоосновных гидросиликатов кальция*.

В образце бетона из чистого вяжущего (при активности смеси 21%) образуется высокоосновный гидросиликат типа $C_2SH(B)$. Это подтверждается микроскопическими и рентгеноструктурными исследованиями: показатель преломления $Np = 1{,}597$, основные линии 2,94; 2,84; 2,76; 2,26; 1,87; 1,76 Å. В данном образце обнаруживается также присутствие кристаллов $Ca(OH)_2$ и кальция (эндоэффект 800° С).

В цементирующей массе образца бетон с заполнителем — песком образуется высокоосновный гидросиликат другого типа $C_2SH(A)$ (основные линии 3,27; 2,89; 2,23; 1,977; 1,94; 1,91; 1,65 Å) и низкоосновный гидросиликат типа CSH(B), о чем свидетельствует экзотермический эффект при 800° С.

Образование гидросиликата CSH(B) подтверждается микроскопическими и рентгеноструктурными исследованиями: средний показатель преломления 1,559—1,563 и основные линии 3,03; 1,82; 1,66 Å.

Рентгенограмма указывает присутствие в затвердевшем бетоне тоберморита $C_4S_5H_5$ (линии 3,49; 3,07; 2,24; 2,13; 1,67; 1,53 Å). Цементирующая масса в бетоне на карбонатно-кремнеземистом вяжущем состоит из тех же видов гидросиликатов, что образуются при твердении силикатного известково-песчаного бетона. Отличие составляет присутствие гидратированных алюминатов и ферритов кальция (экзоэффект 360—390° С).

В запаренном образце бетона вяжущее из обожженного окварцованного известняка (рис. 1, кривая *5*) новообразования представлены высокоосновными гидросиликатами кальция (эндоэффект 690° С) с присутствием $Ca(OH)_2$ (эндоэффект 500° С).

Табл. 2 показывает, что на основе обожженной молотой карбонатно-кремнеземистой породы можно получать известь гидравлическую, силикатный кирпич марок «150»—«300», бетоны: ячеистый, конструктивные марки «250» с объемным весом 1200 *кг/м*^{3}; конструктивно-теплоизоляционные марки «50» с объемным весом 900 *кг/м*^{3}, теплоизоляционные с объемным весом менее 400 *кг/м*^{3} и другие материалы.

Особый интерес представляют высокопрочные бетоны автоклавного твердения для производства крупнозернистых армированных конструкций.

Для получения таких бетонов в качестве заполнителя применялся песок средней крупности с содержанием кремнезема 78%, вулканический шлак фракции 0—5 *мм* с объемным весом 1000 *кг/м*^{3} и содержанием кремнезема 54%, а также щебень тяжелых пород.

Известно, что для каждого вида вяжущего и состава бетона имеется своя оптимальная величина давления пара и соответственно время изотермического процесса в автоклаве, которые обеспечивают наибольшую прочность бетона.

Оптимальное время изотермического прогрева для бетона на породе грубого помола без заполнителя составляет 6—7 *час*, для бетона с заполнителем — песком — 7—8 *час*, при давлении пара 8 *ати* и 4—5 *час* при давлении пара 12 *ати*.

Повышение давления пара (температуры) в автоклаве с 8 до 10 *ат* приводит к увеличению прочности бетона на 50—60%; повышение давления с 10 до 12 *ати* увеличивает прочность бетона с меньшей интенсивностью.

* Исследования основываются на опытных данных, полученных совместно с другими организациями (НИИСЖБК, СибНИИЦемент, Примгеология).

Таблица 2

Условия твердения	Материал	Исходные характеристики				Основные свойства			
		CaO акт. в вяжущ., %	Состав смеси, %: вяжущее	Состав смеси, %: заполнит.	вода затворения, %	предел прочности при сжатии, кг/см²	объемный вес, кг/см³	морозостойкость в циклах	коэффиц. размягчен.
Обычное пропаривание	Легкий бетон (на вулканич. шлаке)	28—23	25—40	60—75	14—20	45—90	1500—1700	25—35	—
	Мелкозернистый бетон (заполн. песок)	28—33	30—40	60—70	17—18	50—100	1800	35	—
Автоклавное твердение	Силикатный кирпич (на карбонатно-кремнеземистом вяжущем)	35	30	песок пемза туф 70	10—16	195—280	1740—1800	35	0,84—0,99
	Мелкозернистый бетон (вяжущее окварц. известняк, заполн.— песок)	40	30—35	70—65	17—20	170—340	1700—1800	35—100	0,85—0,9
	Газосиликат	30	100	—	50—35	15—50	400—900	М50—25	—
	Легкий бетон (на вулкан. шлаке)	28—33	15—25	75—85	13—17	77—250	1200—1450	35—50	—
	Мелкозернистый бетон (заполн.— песок)	25—35	20—40	60—80	15—18	150—500	1700—2100	50—150	0,84—0,91

Примечание. В исследованиях принимали участие инженеры А. Л. Карья, Л. С. Панченко, П. А. Пожинский.

Таблица 3

Характеристики	Обозначение, ед. изм.	Основные характеристики при марке бетона «150»	«200»	«250»	«300»	«400»	«500»
Объемный вес	γ_0, кг/м³	1700	1800	1900	1900	2000	2100
Призменная прочность	$R_{пр}$, кг/см²	115 / 115	150 / 160	200 / 200	240 / 240	300 / 300	350 / 370
Осевое растяжение	$R_р$, кг/см²	14 / 16	16 / 18	19 / 21	21 / 24	25 / 28	28 / 30
Растяжение при изгибе	$R_{рн}$, кг/см²	38 / 40	44 / 45	51 / 53	58 / 56	70 / 60	76 / 65
Сжатие при изгибе	$R_н$, кг/см²	140 / 140	183 / 195	240 / 240	290 / 290	360 / 360	440 / 450
Модуль упругости	E, кг/см²	110000 / 100000	155000 / 130000	170000 / 160000	190000 / 180000	210000 / 190000	Не исследовано

Исследование прочностных и деформативных свойств бетона на карбонатно-кремнеземистом вяжущем проводилось на двух видах мелкозернистого бетона с использованием в качестве заполнителей песка и вулканического шлака фракции 0—5 *мм*.

Результаты исследования (табл. 3) свидетельствуют о том, что бетон автоклавного твердения на карбонатно-кремнеземистом вяжущем по своим свойствам не уступает силикатному бетону на основе извести и песка, а в ряде случаев превосходит его.

Прочностные и деформативные характеристики исследуемого бетона указывают на возможность его применения в несущих армированных конструкциях наряду с обычным цементом и силикатным бетоном.

Выпуск опытной партии изделий — стеновых и перемычных блоков, перегородок и балок, проведенный в заводских условиях в 1964 г., полностью подтвердил возможность производства из предлагаемого бетона высокочастотных несущих и ограждающих конструкций [8].

Расчет экономической эффективности произведен в двух направлениях:

1) экономическая эффективность (годовая экономия) производства изделий и конструкций на основе карбонатно-кремнеземистых пород составит 1867 тыс. руб.

2) экономическая эффективность применения изделий в строительстве составит 1188 тыс. руб. К этим показателям добавляется годовая экономия от применения карбонатной извести местного производства вместо привозной — 515 тыс. руб. Общая годовая экономия от освоения месторождения карбонатно-кремнеземистых пород Камчатки составит 3570 тыс. руб.

ВЫВОДЫ

1. Исследования вяжущих свойств окварцованных известняков и в том числе карбонатно-кремнеземистых пород Приморья и Камчатки выявили возможность получения высокомарочных автоклавных, а также воздушных и гидравлических вяжущих, удовлетворяющих требованиям стандартов. На основе автоклавного карбонатно-кремнеземистого вяжущего получены разнообразные бетоны средних и высоких марок с положительным комплексом свойств.

2. Применение местных вяжущих и материалов экономически целесообразно, особенно для Камчатской области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Виноградов, Г. И. Гаврилова. Фазовый химический анализ негашеной воздушной строительной извести. Информ. сообщения ВНИИНСМ, № 10, 1962.
2. Г. В. Брусиловский. Производство извести. М., Госхимиздат, 1954.
3. Ю. М. Бутт. Технология цемента и других вяжущих материалов. М., «Высшая школа», 1964.
4. Л. М. Блюмен, Ю. М. Бутт, Х. С. Воробьев, А. А. Крупин. Образование и свойства известково-белитового вяжущего.— Строительные материалы, 1965, № 8.
5. А. В. Волженский. Автоклавная обработка обычного и легкого бетонов. Докл. РИЛем, М., 1964.
6. С. А. Кржеминский. К вопросу о динамике процессов автоклавного твердения силикатных материалов на основе извести. Тр. РОСНИИМС, № 5. Госстройиздат, 1953.
7. Инструктивные указания по выбору вяжущих для бетонов автоклавного твердения. М., 1964.
8. Н. Н. Жаркова, А. Л. Карья. Автоклавные бесцементные бетоны из карбонатно-кремнеземистых пород п-ва Камчатки. Тр. ДВПИ, т. 63, вып. 4. Владивосток, 1964.

А. В. ВОЛЖЕНСКИЙ, А. В. ФЕРРОНСКАЯ, Г. Ф. МИХАЙЛОВА

(Московский инженерно-строительный институт им. В. В. Куйбышева)

ГИПСОЦЕМЕНТНОПУЦЦОЛАНОВЫЕ И ГИПСОШЛАКОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ И БЕТОНЫ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ И СТОЙКОСТИ

В государственном плане развития народного хозяйства СССР на 1965 г. указывается на целесообразность применения в строительстве местных строительных материалов и особенно подчеркивается значение использования их в жилищном и сельскохозяйственном строительстве.

Известно, что применение гипсовых материалов и изделий в строительстве характеризуется высокой технико-экономической эффективностью, но расширение области применения гипса и гипсовых изделий ограничивается из-за ухудшения их свойств при увлажнении. Поэтому вопросами повышения водостойкости гипсовых изделий занимаются многие советские и зарубежные исследователи.

Наиболее эффективными в этом отношении являются гипсоцементнопуццолановые вещества (ГЦПВ), предложенные А. В. Волженским и изученные под его руководством в Московском инженерно-строительном институте им. В. В. Куйбышева *.

В практике жилищного строительства эти вяжущие нашли широкое применение при изготовлении крупноразмерных изделий в виде сборных и монолитных санитарно-технических кабин, панелей для перегородок и полов, вентиляционных блоков и др.

Более широкое использование этих вяжущих сдерживается недостаточно высокой маркой их («100» — «150») и ограниченностью видов изученного сырья для их получения (строительный гипс, портланд-цемент и активные кремнеземистые добавки осадочного происхождения).

Последнее обстоятельство ограничивает применение ГЦПВ в тех районах страны, где отсутствуют перечисленные активные минеральные добавки (Украина, Сибирь, Дальний Восток). Между тем, наличие в этих районах большого количества гранулированных доменных шлаков, а также выпуск значительного количества шлакопортланд-цемента предопределяют возможность использования их для получения водостойких смешанных вяжущих на основе гипса.

Повышение марок этих вяжущих, на наш взгляд, можно достичь за счет применения ангидрита или высокопрочного гипса вместо строительного гипса. Расширению гаммы сырья (за счет использования доменных шлаков) для получения смешанных вяжущих с одновременным повышением их активности посвящены последние работы кафедры технологии вяжущего вещества и бетонов МИСИ им. В. В. Куйбышева, результаты которых частично приводятся ниже.

---

* А. В. Волженский, М. И. Роговой, В. И. Стамбулко. Гипсоцементные и гипсо-шлаковые вяжущие и изделия на их основе. М., Госстройиздат, 1960.

Таблица 1

Химический и расчетный минералогическнй состав материалов

Материалы	Химический состав, %												Модуль основности	Модуль активности	Расчетный минералогический состав, %			
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	MnO	SO_3	п.п.п.	H_2O	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$			C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Клинкеры:																		
красноярский	19,63	6,08	5,50	—	—	59,85	1,43	—	0,56	5,52	—	—	—	—	52,2	21,7	8,2	16
еманжелинский	19,82	6,52	3,78	—	—	60,68	3,47	—	1,55	0,52	—	—	—	—	50,0	23,0	9,0	16
кузнецкий . .	21,20	7,57	1,68	—	—	62,54	3,06	—	0,35	1,40	—	—	—	—	30,0	38,0	16,0	8
Гранулированные доменные шлаки:																		
новокузнецкий	37,39	14,82	1,14	—	—	40,67	4,38	—	0,38	—	—	—	0,82	0,35	—	—	—	—
чусовский . . .	34,76	14,65	1,22	0,43	0,61	38,64	8,07	Следы	0,15	—	—	—	0,85	0,42	—	—	—	—
новотульский	35,42	10,29	1,67	0,29	0,38	39,10	4,50	»	0,72	3,61	—	—	0,96	0,29	—	—	—	—
ждановский . .	38,34	9,85	1,25	0,30	0,52	42,21	5,40	»	0,75	—	—	—	1,01	0,24	—	—	—	—
липецкий . . .	39,93	6,29	1,85	0,33	0,62	49,87	2,72	»	0,40	—	—	—	1,07	0,16	—	—	—	—
челябинский	37,87	11,02	0,35	—	—	39,81	5,88	»	—	—	—	—	0,93	0,29	—	—	—	—
Строительные гипсы:																		
красноярский	0,03	8,0	—	—	—	39	0,4	—	37	5,5	—	94	—	—	—	—	—	—
московский . .	0,08	—	—	—	—	32,79	0,12	—	46,8	—	—	99	—	—	—	—	—	—
Гидравлическая добавка:																		
трепел	79,46	10,15	3,96	—	—	—	1,64	—	0,34	4,5	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 2

Основные физико-механические свойства смешанных вяжущих

Состав вяжущих, % по весу						Остаток на сите 02, % от ШПЦ	Сроки схватывания, *мин*		Предел прочности образцов при сжатии, *кг/см²*	
строительный гипс	ангидрит	высокопрочный гипс	клинкер	шлак	трепел		начало	конец	высушенных до пост. веса	в водонасыщен состоянии
60	—	—	8	32	—	3,2	4	6	128	110
60	—	—	8	32	25	3,5	5	8	132	112
50	—	—	30	—	20	4,2	5,5	9	125	101
—	60	—	8	32	—	1,0	35	—	400	350
—	60	—	8	32	25	1,63	37	—	435	380
—	50	—	30	—	20	2,46	40	—	390	342
—	—	60	8	32	—	1,0	4	5,5	460	400
—	—	60	8	32	25	1,64	4,5	8,5	480	420
—	—	50	30	—	20	2,46	6	9,2	414	360

Таблица 3

Влияние активности цемента на прочностные свойства смешанных вяжущих

Состав вяжущего, % по весу				Предел прочности при сжатии образца, *кг/см²* (по ТУ на ГПЦВ)								
				высушенного до постоянного веса			в водонасыщенном состоянии			через 28 суток смешанного хранения		
				Марка цемента								
высокопрочн. гипс	цемент	шлак	трепел	«400»	«500»	«700»	«400»	«500»	«700»	«400»	«500»	«700»
60	8	32	—	460	500	550	380	400	472	455	490	540
50	30	—	20	414	450	500	350	360	400	468	495	546

Таблица 4

Основные показатели бетонов на смешанных вяжущих повышенной прочности

Состав вяжущего, % по весу						Расход вяжущего на 1 м³ бетона, *кг*	Марка бетона при жесткости,		
ангидрит	высокопроч. гипс	клинкер	шлак	трепел	бетоны		15	60	100
50	—	30	—	20	Тяжелый	300	150	200	250
						500	200	250	350
—	50	30	—	20	»	300	200	250	300
						500	250	350	400
50		30	—	20	Легкий	300		200	—
						600	—	300	—
—	50	30	—	20		300	—	200	
						600		300	
—	50	30		20	Мелкозернистый	500		200	

Примечание. Марки бетонов на ГШЦП вяжущих данных составов аналогичны.

В качестве основных материалов для исследования были использованы:

1) гипсовый камень Новомосковского и Усть-Камского месторождений;

2) строительные гипсы — московский и красноярский;

3) ангидрит, полученный обжигом указанного сырья при температуре 600° С в течение 2 час.;

4) высокопрочный гипс (α-полугидрат), полученный по технологии, предложенной МИСИ им. В. В. Куйбышева (может быть использован высокопрочный гипс, получаемый и по другим технологиям);

5) клинкеры трех цементных заводов;

6) шлакопортланд-цемент Красноярского цементного завода;

7) гранулированные доменные шлаки шести металлургических комбинатов;

8) гидравлическая добавка (дабужский трепел);

9) пески (речной, $М_к = 1{,}9$ и стандартный вольский);

10) крупные заполнители: гранитный щебень и керамзитовый гравий.

Химический состав использованных материалов приведен в табл. 1.

Руководствуясь более ранними работами по МИСИ им. В. В. Куйбышева подбору ГЦП вяжущих, была разработана ускоренная методика по подбору соотношения между клинкером и гранулированным шлаком, по которой оптимальными составами вяжущего считаются составы с концентрацией окиси кальция через 3 *час* после изготовления водных суспензий не выше 0,50 и 0,40 *г/л* соответственно для кислых и основных. шлаков. При этом показатели концентраций окиси кальция хорошо согласуются с показателями прочности: при указанных концентрациях окиси кальция наблюдается рост прочности образцов при твердении их в течение длительного времени в воде.

На основании разработанной методики были выбраны оптимальные составы смешанных вяжущих и определены их марки (по ГОСТу 2767—44 на ангидритовое вяжущее и по ТУ на ГЦПВ). Основные показатели смешанных вяжущих с использованием ангидрита и высокопрочного гипса и, для сравнения, вяжущего на строительном гипсе приведены в табл. 2. Результаты испытаний свидетельствуют о повышении активности комбинированного вяжущего с использованием ангидрита или высокопрочного гипса (взамен строительного) — в этом случае можно получить водостойкие вяжущие марки «400»—«450». При этом на активность вяжущего влияет не только прочность (активность) гипса, но и активность примененного портланд-цемента (табл. 3).

Таблица 5

Составы вяжущих для исследования сульфатостойкости

Условные обозначения вяжущих	Состав вяжущих, % по весу					
	двуводный гипс	ангидрит	высокопрочный гипс	шлак	клинкер	трепел
Э	Сульфатостойкий цемент (эталон)					
ЦВ	Портланд-цемент Воскресенского цемзавода					
ЦК	Портланд-цемент Красноярского цемзавода					
ШК	5	—	—	60	35	—
С	—	50	—	40	10	—
1 — С	—	35	—	—	35	30
2 — С	—	50	—	20	20	10
3 — С	—	—	50	20	20	10
4 — С	—	—	50	—	30	20
5 — С	—	50	—	—	30	20

Исследованные вяжущие по своим свойствам могут быть использованы для изготовления несущих конструкций, работающих во влажной и даже водной средах. На этих вяжущих были подобраны составы тяжелых (на гранитном щебне и кварцевом песке), легких (на керамзите) и мелкозернистых (на кварцевом песке) бетонов при расходе вяжущего 300—500 *кг/м*³.

Результаты изменения прочности во времени в зависимости от расхода вяжущего и удобоукладываемости (от водовяжущего отношения) для каждого вида бетона, представленные в табл. 4, показывают, что прочность образцов (из всех бетонов) во времени как при воздушном, так и водном хранении непрерывно растет, но несколько больше у образцов, хранившихся в воде, чем у образцов, хранившихся на воздухе.

Тяжелые и легкие бетоны выдерживают 50—40 циклов соответственно попеременного увлажнения и высушивания и 40—30 циклов замораживания и оттаивания без видимых признаков разрушения, при небольшом снижении прочности; линейные деформации находятся в пределах соответствующих величин для обычных портланд-цементных или шлаковых вяжущих.

Таблица 6

Изменение коэффициента стойкости при изгибе и сжатии

Обозначение составов вяжущих	Состав и концентрация раствора, %											
	0,2 Na_2SO_4	3 Na_2SO_4	0,2 $MgSO_4$	3 $MgSO_4$	0,2 $(NH_4)_2 \cdot SO_4$	3 $(NH_4)_2 \cdot SO_4$	0,2 Na_2SO_4	3 Na_2SO_4	0,2 $MgSO_4$	3 $MgSO_4$	0,2 $(NH_4)_2 \cdot SO_4$	3 $(NH_4)_2 \cdot SO_4$
	Коэффициент стойкости образцов											
	при изгибе						при сжатии					
Э	0,98 / 0,92	1,20 / 0,97	1,18 / 0,85	1,15 / 0,94	—	—	1,11 / 1,07	1,05 / 1,14	0,89 / 0,91	1,12 / 1,01	—	—
ЦВ	0,65 / 0,45	0,62 / 0,58	0,53 / 0,52	0,55 / 0,49	0,53 / 0,42	0,52 / 0,40	0,63 / 0,39	0,62 / 0,60	0,67 / 0,52	0,63 / 0,61	0,67 / 0,48	0,62 / 0,45
ЦК	0,85 / 0,50	0,66 / 0,48	0,64 / 0,57	0,60 / 0,47	0,74 / 0,50	0,70 / 0,45	0,83 / 0,51	0,68 / 0,61	0,83 / 0,54	0,82 / 0,63	0,83 / 0,50	0,80 / 0,48
ШК	0,90 / 0,88	0,90 / 0,85	0,78 / 0,76	0,84 / 0,75	0,82 / 0,70	0,72 / 0,60	0,72 / 0,74	0,78 / 0,74	0,81 / 0,77	0,84 / 0,75	0,84 / 0,74	0,84 / 0,73
С	1,15 / 1,02	1,35 / 1,0	1,0 / 0,91	1,15 / 0,93	1,0 / 0,91	0,95 / 0,89	1,0 / 0,97	1,10 / 0,98	0,97	1,11 / 0,88	0,97 / 0,87	0,92 / 0,80
1 — С	0,93 / 1,01	1,03 / 0,99	1,05 / 0,89	1,16 / 0,86	1,14 / 0,85	1,1 / 0,83	1,02 / 0,98	1,07 / 0,96	0,91 / 0,99	0,94 / 0,84	0,95 / 0,90	1,00 / 0,87
2 — С	1,02 / 1,00	0,95 / 0,98	1,02 / 0,90	0,92 / 0,87	0,93 / 0,84	0,97 / 0,83	0,98 / 1,00	0,86 / 0,98	0,98 / 0,89	1,0 / 0,86	0,93 / 0,85	0,98 / 0,84
3 — С	1,01 / 0,99	0,93 / 0,97	1,02 / 0,88	1,02 / 0,87	1,01 / 0,85	1,06 / 0,82	0,99 / 1,01	0,88 / 0,99	0,89 / 0,88	0,84 / 0,87	0,99 / 0,84	0,99 / 0,83
4 — С	1,08 / 1,01	1,05 / 0,98	0,98 / 0,89	1,01 / 0,86	1,03 / 0,85	1,08 / 0,84	0,90 / 1,01	0,92 / 0,97	0,90 / 0,86	0,92 / 0,85	1,0 / 0,84	1,03 / 0,83
5 — С	1,06 / 0,99	1,07 / 0,97	0,90 / 0,88	1,08 / 0,87	0,93 / 0,84	1,03 / 0,83	1,03 / 1,02	0,99 / 0,98	0,96 / 0,89	1,01 / 0,87	0,99 / 0,84	1,01 / 0,82

Примечание. В числителе — коэффициент стойкости в возрасте шести месяцев, в знаменателе — двенадцати месяцев.

В ряде случаев основным требованием, предъявляемым к цементам, является стойкость их в агрессивных средах и, в частности, сульфатостойкость.

Для исследования сульфатостойкости были изготовлены образцы на основе ГЦП и ГШЦП вяжущих составов, приведенных в табл. 5.

Исследования проводились на образцах-балочках размером $4 \times 4 \times 16$ *см*, приготовленных из цементно-песчаного раствора состава 1 : 3, пластичной консистенции.

По достижении полного водонасыщения образцы каждого состава подвергались испытаниям и эти результаты принимались за первоначальные. Затем образцы погружались в агрессивные среды: растворы сульфатов натрия, магния и аммония с низкой (150 *мг/л* SO_4 и высокой (20000 *мг/л* SO_4) концентрацией. Контрольные образцы твердели в воде.

Сульфатостойкость определялась по следующим критериям: 1) пределу прочности при сжатии; 2) пределу прочности при изгибе; 3) изменению динамического модуля упругости; 4) изменению линейных размеров образцов (линейные деформации).

В качестве количественной характеристики сульфатостойкости был принят коэффициент стойкости, определявшийся в возрасте 6 и 12 месяцев и представляющий собой отношение прочности при изгибе или сжатии образцов, хранившихся в агрессивном растворе, к пределу прочности образцов хранившихся в воде (табл. 6).

Воскресенский портланд-цемент (ЦВ), как и следовало ожидать, показал снижение прочности при изгибе, достигшее к 6 месяцам в среднем 45%. Наибольшее снижение прочности наблюдалось в растворах сульфата аммония. Коэффициент стойкости (K_6) при сжатии равен 0,52—0,65. Почти такие же показатели имел цемент Краноярского завода (ЦК).

ГЦП и ГШЦП вяжущие показали примерно одинаковую (0,8—1,0) стойкость в сульфатных средах. При этом характер изменения прочности сходен с характером изменения прочности сульфатостойкого цемента.

Эти исследования показывают, что ГЦП и ГШЦП вяжущие сохраняют стойкость в растворах сульфатов как низкой (1500 *мг/л* SO_4^{-2}), так и высокой (20000 *мг/л* SO_4^{2-}) концентрацией. Сульфатостойкость этих вяжущих объясняется пониженной концентрацией окиси кальция, ввиду связывания ее пуццолановыми добавками или шламами, а также менее основным характером образующихся при твердении соединений (гидросиликатов, гидроалюминатов и др.).

Проведенные исследования смешанных вяжущих повышенной прочности и стойкости выявили принципиальные возможности использования их для изготовления широкого ассортимента изделий, в том числе и для несущих конструкций. Область применения их значительно расширяется в связи с тем, что эти изделия отличаются стойкостью против воздействия некоторых агрессивных сред, в частности сульфатных.

Изготовление изделий на основе этих вяжущих можно производить по различным технологиям, например по способу подвижных щитов (разработанному в ЦНИЭПЖилища под руководством Ю. Б. Монфреда), прокатным способом и т. д.

Применение ГЦП и ГШЦП бетонов повышенной прочности может дать значительный эффект при организации передвижных заводов по изготовлению изделий для жилых и производственных зданий в сельских условиях, так как имеются возможности отказаться от тепловой обработки этих изделий.

СОДЕРЖАНИЕ

Геология и экономика

И. Л. Шаманский, Н. А. Карелин, М. Н. Колобков. Природные источники сырья для производства вяжущих материалов в Западной Сибири. 3
Н. А. Карелин. Минерально-сырьевая база вяжущих материалов Красноярского края 9
Н. С. Круцко. Состояние сырьевой базы для производства вяжущих материалов в Иркутской области 16
Н. Т. Блоха. Сырьевые ресурсы производства вяжущих материалов в Хабаровском крае и Амурской области 22
К. В. Васильева, Л. П. Денисова. К вопросу экономической целесообразности организации производства белого цемента в Сибири 28
М. Д. Зейгер, Б. Б. Розин, М. Е. Загорских. К вопросу использования методов математической статистики и ЭВМ при анализе и планировании технико-экономических показателей цементных заводов 36

Химия и технология клинкерных цементов

И. Ф. Пономарев. Характеристика цементного клинкера на основании теории неравновесных систем 42
Б. С. Бобров, Ю. Е. Горбатый, А. А. Кондрашенков, М. Б. Эпельбаум. Физико-химические основы получения электроплавленных цементов 46
Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев, Л. П. Скворцова. Исследование структуры ортосиликата кальция и его твердых растворов с целью повышения гидратационной активности портланд-цемента 54
И. Ф. Пономарев, А. Н. Грачьян, А. П. Калашников. Исследование влияния различных сред при охлаждении цементного клинкера на структуру и свойства его железосодержащей фазы 60
А. И. Бойкова. Распад трехкальциевого силиката под влиянием окиси хрома . 65
Г. Д. Урываева, Е. Н. Маслий. Влияние окиси хрома на физико-химическую характеристику и физико-механические свойства трехкальциевого силиката. 70
Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев, В. Е. Каушанский. О составе и свойствах алита . . 74
Ю. С. Малинин, О. С. Волков, В. П. Рязин. Рентгенографические характеристики трехкальциевого силиката 80
Ю. С. Малинин, Н. Д. Клишанис, В. П. Рязин. Гидравлические свойства твердых растворов трехкальциевого силиката 90
Б. С. Бобров, М. Б. Эпельбаум, Н. М. Погорелов. Влияние гипса на гидратацию клинкерных минералов и цементов в начальные сроки 97
В. В. Вершинина. Влияние различных химических добавок на процесс твердения цементов 103
Б. С. Бобров, Н. М. Погорелов. Взаимодействие неорганических солей с клинкерными минералами при гидратации 107
П. Ф. Румянцев, З. И. Скотникова. Влияние окиси лантана на кинетику образования и свойства цементного клинкера 112
Ю. М. Бутт, В. М. Колбасов, Г. В. Топильский. Физико-химические процессы твердения цементов при низких температурах 116
Н. Ф. Федоров, Ю. П. Ржаницын. Интенсификация твердения побочных продуктов производства, содержащих β—C_2S в условиях положительных и отрицательных температур 124
А. А. Локоть, Р. Д. Азелицкая, И. Ф. Пономарев. Влияние гранулометрического состава и способа помола щелочесодержащей сырьевой смеси на минералообразование при ее обжиге 128
Б. Н. Богомолов. Проблемы химии и технологии специальных цементов Сибири 134
Б. Н. Богомолов, А. В. Киселев. Особенности сырьевых материалов цементных заводов Сибири 139
Г. Д. Урываева, А. Т. Логвиненко. Некоторые перспективы расширения сырьевой базы производства белого цемента 145
М. И. Хигерович, А. П. Меркин. Новые синтетические поверхностно-активные добавки в цементных системах 151
Н. И. Фатеева, В. К. Козлова. Исследование минералогического состава портланд-цементного клинкера и продуктов его твердения методом рационального химического анализа 157
Б. Н. Виноградов, М. М. Столовицкая. О микроскопическом методе идентификации окисей кальция и магния в цементах и известковых вяжущих . . 162

Местные вяжущие материалы

А. С. Третьякова. Исследование процессов твердения магнезиального цемента из мергелей Кулунды и перспективы их использования 167
Р. С. Исхаков, Б. Н. Виноградов. Гидравлическая известь из мергелистых известняков для ячеистых бетонов 174
Ю. М. Бутт, Б. Н. Богомолов, Л. И. Дворкин. Высокопрочный магнезиально-доломитовый цемент 179
А. Т. Логвиненко, М. А. Савинкина. Свойства засоленных гипсов и повышение водоустойчивости получаемого вяжущего материала 183
Г. И. Книгина, Л. Г. Тимофеева. Выбор композиций и исследование свойств безобжигового сульфатного вяжущего на основе двуводного гипса . . 192
А. В. Волженский, А. В. Ферронская, А. А. Морова. Гипсоцементнопуццолановые вяжущие и их устойчивость к химической агрессии 198
З. А. Нацвалова, М. С. Коробцова, В. Ф. Черных, Г. А. Кияшко, Р. Р. Степанова Белые и цветные цементы и изделия из них на основе глиногипсового сырья 204
З. Г. Гильденберг, Б. Н. Виноградов. Физико-химические основы технологии торфозольного цемента 209
Б. Н. Виноградов. Моделирование химических реакций при обжиге извести в пересыпной шахтной печи 217

Шлаки, шламы и отходы промышленности

А. В. Волженский, Б. Н. Виноградов, К. В. Гладких, К. Б. Фрейдин. Использование топливных гранулированных шлаков для производства специальных цементов 223
В. В. Вершинина. Вяжущие вещества из шлаков цветной металлургии . . . 231
Б. П. Гуревич, А. П. Зосин. Вяжущие из шлаков медно-никелевого производства 236
А. Х. Назиров, А. Т. Бецков. О комплексном использовании сырьевых материалов в цементной промышленности 240
Г. Д. Урываева. Белый шлам как исходный материал для получения цемента 244
М. Г. Толочкова. Использование белитового шлама в производстве цемента . . 248
Г. Д. Урываева. Шламовые отходы металлургической промышленности и их использование 255
Л. А. Кройчук. Использование монокальциевых шламовых отходов глиноземного производства для получения портланд-цемента 261
П. И. Боженов, В. И. Кавалерова, А. Р. Аллик. Использование нефелинового шлама в строительстве 266
А. В. Киселев, С. Н. Быкова, Б. Н. Богомолов. Об использовании отходов химических предприятий Сибири в производстве портланд-цемента 273
В. М. Дымский. Применение гипссодержащих отходов химических производств и некоторых горных пород в цементной промышленности 278
Б. С. Баталин. Местное вяжущее на основе пыли электрофильтров Ново-Пашийского цементного завода 283

Автоклавные материалы

Г. И. Книгина. Силикатно-алюминатно-сульфатные системы с известью при гидротермальной обработке 288
Г. И. Книгина, Э. А. Кучерова. Поведение активных алюмосодержащих гидравлических добавок в высокоосновных магнезиальных смесях 295
И. А. Иванов. Известково-аглопоритовое вяжущее для производства автоклавных изделий 301
Д. И. Чемоданов, И. Н. Астафьева, Л. А. Стениловская. О материалах автоклавного твердения на основе гидроплюмбатов щелочноземельных металлов 307
Т. С. Болтунова, Д. И. Чемоданов. О вяжущих свойствах системы $MeO - Al_2O_3 - ЭO_2 - H_2O$ в условиях автоклавной обработки 311
Д. И. Чемоданов, И. Н. Астафьева, Н. С. Чиковани, Р. И. Янина. О новых вяжущих, твердеющих по типу известково-пуццолановых цементов в условиях автоклавной обработки 314
П. П. Ступаченко. Новые виды бесклинкерных вяжущих и автоклавных материалов из измененных горных пород Дальнего Востока 318
П. П. Ступаченко, Н. Н. Жаркова. Окварцованные известняки Дальнего Востока — сырье для производства вяжущих и автоклавных материалов . . 327
А. В. Волженский, А. В. Ферронская, Г. Ф. Михайлова. Гипсоцементнопуццолановые и гипсошлаковые вяжущие и бетоны повышенной прочности и стойкости 333

BIBLIOTHECA ACADEMIAE SCIENTIARUM MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA HUNGARICAE